

AMORPHE, KUGELFOERMIGE ANORGANISCHE VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Publication number: DE3247800

Publication date: 1983-07-07

Inventor: YUASA SHIGEKI (JP); OKABAYASHI MINAHIRO (JP);
OHNO HIDEKI (JP); SUZUKI KATSUMI (JP);
KUSUMOTO KOSHI (JP)

Applicant: TOKUYAMA SODA KK (JP)

Classification:





- international: C01G17/00; A61K6/02; A61K6/083; B01J20/10;
B01J21/08; B01J35/10; C01B33/12; C01B33/152;
C01B33/20; C01B33/26; C01B35/10; C01G19/00;
C01G23/00; C01G25/00; C08K3/00; C08K3/34;
C08K3/36; C09C1/00; C01G17/00; A61K6/02;
B01J20/10; B01J21/00; B01J35/00; C01B33/00;
C01B35/00; C01G19/00; C01G23/00; C01G25/00;
C08K3/00; C09C1/00; (IPC1-7): C09K3/00; A61K6/02;
C01B33/20; C08K3/34; C08K9/06

- European: A61K6/083D; B01J20/10; C01B33/20; C01B33/26;
C01B35/10; C09C1/00H

Application number: DE19823247800 19821223

Priority number(s): JP19810206862 19811223

Also published as:

	US4764497 (A1)
	US4567030 (A1)
	JP58110414 (A)
	GB2115799 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3247800

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3247800 C2

⑤ Int. Cl. 4:
C01B 33/20
A 61 K 6/02

⑲ Aktenzeichen: P 32 47 800.3-41
⑳ Anmeldetag: 23. 12. 82
㉑ Offenlegungstag: 7. 7. 83
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 12. 89

DE 3247800 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

23.12.81 JP P206862-81

⑦③ Patentinhaber:

Tokuyama Soda K.K., Tokuyama, Yamaguchi, JP

⑦④ Vertreter:

Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;
Schmitt-Fumian, W., Prof. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦② Erfinder:

Yuasa, Shigeki; Okabayashi, Minahiro, Fujisawa,
Kanagawa, JP; Ohno, Hideki; Suzuki, Katsumi,
Sagamihara, Kanagawa, JP; Kusumoto, Koshi,
Yokohama, Kanagawa, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 23 44 805

DE-OS 21 54 764

US 41 76 089

JP 28 775-73, Derwent-Ref.;

JP 54 152-79, Derwent-Ref.;

⑤④ Amorphe, kugelförmige Partikel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Dentalmaterialien

DE 3247800 C2



x 20,000

Abb.1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft amorphe, kugelförmige Partikel aus einem anorganischen Material auf der Basis von Siliciumdioxid, die daneben ein Oxid mindestens eines Metalls der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Dentalmassen.

Der Ausdruck "amorphe Partikel" bezieht sich hier auf Kristallinität unter 50%.

Pulverförmige anorganische Materialien, die als Hauptbestandteile ein spezielles Metalloxid und Siliciumoxid enthalten, sind bekannt. Man kann diese Verbindungen dadurch herstellen, daß man Siliciumdioxid mit einem Metalloxid vermischt, das Gemisch dann bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Gemisches zu einer glasartigen Substanz schmilzt und diese dann pulveriert. Das auf diese Weise hergestellte pulverförmige Produkt hat jedoch eine unbestimmte Form und eine sehr breite Teilchengrößenverteilung und kann deshalb nur sehr begrenzt verwendet werden. In einem anderen bekannten Verfahren wird ein Siliciumalkoxid mit einem Titanalkoxid vermischt; die Alkoxide werden danach zu einem Gel hydrolysiert, das dann zu einer anorganischen, Siliciumdioxid und Titanoxid enthaltenden Verbindung calciniert wird (siehe Nippon Kagaku Kaishi 10, (1981) 1571). Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das Gel in verschiedene Formen geformt werden kann, z. B. als Platten oder Fasern. Jedoch ist es auch mit diesem Verfahren unmöglich, amorphe anorganische Teilchen in Kugelform mit kleiner Teilchengröße von z. B. 0,1 bis 1,0 µm und insbesondere mit einer engen Teilchengrößenverteilung zu erhalten. Es ist entsprechend ein wichtiges technisches Problem, amorphe, kugelförmige anorganische Verbindungen mit einheitlicher Teilchengröße, die als Hauptbestandteile Siliciumdioxid und ein Metalloxid enthalten, herzustellen.

Aus JP 28 775/1973 B sind Zusammensetzungen bekannt, deren dispergierte Teilchen aus Oxiden wie etwa Siliciumdioxid und anderen Oxiden etwa von Mg, Zr, Cr, Ca, Fe etc. bestehen, die ihrerseits mit einem amorphen Alkalimetallsalz beschichtet sind, wodurch die Dispergierbarkeit der Teilchen verbessert und Farbausbluteffekte verhindert werden sollen. Abgesehen von der Kristallinität sind die Partikel nicht ein-, sondern mehrphasig und weisen entsprechend keinen einheitlichen, einzigen Brechungsindex auf. Sie sind aufgrund ihrer Eigenschaften für Dispersionsfarben vorgesehen und nicht als Füllmaterial für Dentalmassen geeignet.

JP 54 152/1979 A sind Zusammensetzungen für Dispersionsfarben, z. B. auf der Basis von Siliciumdioxid, zu entnehmen, die sich durch nur geringes Ausbluten auszeichnen und deren dispergierte Partikel aus sehr feinen Primärpartikeln bestehen (Teilchengröße 4–20 nm), die mit Zinkoxid, Magnesiumoxid, Eisenoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid oder Zinnoxid beschichtet sind. Aufgrund ihrer Herstellung durch Beschichten der Primärpartikel, die z. B. aus Wasserglaslösungen in Form eines Salzes erhalten werden und eine hohe Agglomerationstendenz aufweisen, mit Lösungen entsprechender Metallsalze und Überführung in entsprechende Oxide weisen diese Produkte keinen einheitlichen, einzigen Brechungsindex auf, sind nicht kugelförmig und eignen sich nicht als Füllmaterial für Dentalmassen.

Aus US 41 76 089 A sind ferner amorphe kugelförmige Partikel bekannt, die als Katalysatorträger vorgesehen sind und aus Siliciumdioxid und Titandioxid bestehen. Sie stellen Copräzipitate dar und werden durch Mischen eines Siliciumalkoxids und eines Titanalkoxids mit einem organischen Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel, insbesondere einem niederen Alkohol, und anschließende einstufige Hydrolyse durch Zusatz des Alkoholgemisches zu einem Hydrolysegemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel hergestellt. Auch diese Partikel sind nicht als Füllstoffe für Dentalmassen geeignet.

Es ist Aufgabe der Erfindung, amorphe kugelförmige Partikel aus einem anorganischen Material auf der Basis von Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm, die als Hauptbestandteile (1) ein Oxid mindestens eines Metalls der Gruppen I, II, III und/oder IV des Periodensystems und (2) Siliciumoxid enthalten, eine sehr enge Teilchengrößenverteilung haben und nicht agglomerieren, ein Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Füllstoffe, insbesondere in Dentalmaterialien, anzugeben, wobei die Teilchen nicht nur besonders günstige mechanische Festigkeit und Oberflächenhärte, sondern auch Transparenz und Glattheit der Oberfläche aufweisen sollen.

Die Aufgabe wird gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 5 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die erfindungsgemäßen kugelförmigen Partikel besitzen eine Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm und stellen ein amorphes anorganisches Material aus

(1) Siliciumdioxid
und

(2) 0,01 bis 20 mol-% eines Oxids mindestens eines Metalls der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems

dar, wobei die Komponenten (1) und (2) in chemisch gebundenem Zustand vorliegen und nicht voneinander trennbar sind;

sie sind gemäß der Erfindung erhältlich durch

(I) Mischen

(A) eines hydrolysierbaren Siliciumalkoxids oder eines partiellen Hydrolyseprodukts davon mit

(B) einem hydrolysierbaren Metalloxid mindestens eines Metalls M der Gruppen I, II und III des Periodensystems oder

(A') eine partiellen Hydrolyseprodukts eines hydrolysierbaren Siliciumalkoxids

mit
(B') einem hydrolysierbaren Metallalkoxid eines Metalls M der Gruppe IV des Periodensystems

in einem organischen Lösungsmittel, in dem die Ausgangsprodukte löslich sind, in einer solchen Menge, daß die Menge des entsprechenden Metalloxids des Metalls M 0,01 bis 20 mol-% beträgt,

und

(II) Zugabe der erhaltenen gemischten Lösung zu einem alkoholischen Lösungsmittel, das Ammoniak in einer Konzentration von 1,0 bis 10 mol/l und Wasser in einer Konzentration von 0,5 bis 50 mol/l enthält und in dem das Siliciumalkoxid bzw. dessen partielles Hydrolyseprodukt und das Metallalkoxid löslich sind, ihr Reaktionsprodukt jedoch im wesentlichen unlöslich ist, unter Umsetzung des Siliciumalkoxids bzw. seines partiellen Hydrolyseprodukts mit dem Metallalkoxid bei einer Temperatur von 0 bis 40°C und Ausfällung kugelförmiger Partikel.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der amorphen kugelförmigen Partikel ist entsprechend durch die oben unter I und II angegebenen Verfahrensmaßnahmen gekennzeichnet.

Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie die oben definierten amorphen kugelförmigen Partikel als Füllstoff enthalten.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen unter Bezug auf Abbildungen näher erläutert; es zeigen:

Abb. 1: Ein rasterelektronenmikroskopisches Bild (zwanzigtausendfache Vergrößerung) von kugelförmigen $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Teilchen, erhalten gemäß Beispiel 4;

Abb. 2: ein rasterelektronenmikroskopisches Bild (zwanzigtausendfache Vergrößerung) von kugelförmigen $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Teilchen, erhalten gemäß Beispiel 100, und

Abb. 3: ein rasterelektronenmikroskopisches Bild (fünfzehntausendfache Vergrößerung) von kugelförmigen $\text{SiO}_2/\text{SrO}/\text{ZrO}_2$ -Teilchen, erhalten gemäß Beispiel 95.

In den erfindungsgemäßen Partikeln bildet mindestens ein Metalloxid der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems, wie Lithiumoxid, Kaliumoxid, Natriumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Yttriumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Hafniumoxid, Zinnoxid und Bleioxid, eine feste Lösung mit Siliciumdioxid.

Die Metalle M der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems werden im folgenden mit M^1 , M^2 , M^3 und M^4 abgekürzt, entsprechend bedeutet $\text{MO}_{x/2}$ allgemein die Metalloxide der Metalle M^1 bis M^4 , wobei x die Wertigkeit des Metallions M ist.

Der Gehalt an Metalloxid $\text{MO}_{x/2}$ der erfindungsgemäßen Partikel hat großen Einfluß auf ihre Form, die jedoch auch von der Art des Metalloxids, dem Herstellungsverfahren und den Herstellungsbedingungen abhängt. Um kugelförmige Teilchen zu erhalten, beträgt daher der Gehalt an Metalloxid $\text{MO}_{x/2}$ bis zu 20 mol-%. Wird der Gehalt an $\text{MO}_{x/2}$ auf 0,01 bis 15 mol-% eingestellt, so erhält man erfindungsgemäße Partikel mit der Form einer im wesentlichen echten Kugel und mit einer einheitlichen Teilchengröße. Der Gehalt an $\text{MO}_{x/2}$ kann durch chemische Analyse oder bei einigen Metalloxiden durch Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt werden. Im allgemeinen weicht der Gehalt an $\text{MO}_{x/2}$ nicht wesentlich von dem theoretisch berechneten Wert des Gemisches der Ausgangsverbindungen ab. Das heißt, daß man den Gehalt an $\text{MO}_{x/2}$ berechnen kann, wenn das Gemisch der Ausgangsverbindungen bekannt ist.

In den erfindungsgemäßen Partikeln liegen die Bestandteile, d. h. Siliciumdioxid und $\text{MO}_{x/2}$, generell chemisch gebunden vor und können voneinander nicht getrennt werden. Die Tatsache, daß beide Bestandteile chemisch aneinander gebunden sind, kann durch das Infrarotspektrum und dem Brechungsindex bestätigt werden.

Die Form, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäßen Teilchen kann durch raster- oder transmissionselektronenmikroskopische Bilder bestimmt werden. Die Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäßen Teilchen ist sehr eng; so kann z. B. die Standardabweichung der Teilchengröße auf Werte unter 1,30 eingestellt werden.

Aus den rasterelektronenmikroskopischen Bildern der Abb. 1–3 von typischen Beispielen erfindungsgemäßer Partikel ist klar ersichtlich, daß sie einheitliche Teilchen mit der Form echter Kugeln darstellen, die nicht agglomerieren.

Die erfindungsgemäßen, Siliciumoxid und Metalloxid als Hauptbestandteile enthaltenden Partikel können in zwei Gruppen unterteilt werden: Solche mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 100 m²/g, im allgemeinen 100 bis 200 m²/g, und in solche mit einer spezifischen Oberfläche unter 100 m²/g, im allgemeinen 1 bis 100 m²/g, insbesondere 1 bis 50 m²/g. Erfindungsgemäße Partikel, die durch Hydrolysieren der Ausgangsverbindungen in einem alkalischen Lösungsmittel unter Ausfällung des Reaktionsprodukts erhalten worden sind, haben im allgemeinen eine spezifische Oberfläche von mindestens 100 m²/g. Werden Sie bei einer Temperatur von mindestens 500°C, im allgemeinen 500 bis 1300°C, calciniert, so vermindert sich die spezifische Oberfläche auf unter 100 m²/g. Der Gehalt der Bestandteile wird im wesentlichen jedoch nicht verändert, und die Teilchen bleiben im wesentlichen kugelförmig.

Die erfindungsgemäßen Partikel sind im wesentlichen amorph oder bestehen aus einem Gemisch aus einem amorphen Hauptanteil und einem geringeren kristallinen Anteil, wie durch Röntgenbeugung oder durch Bestimmen des Brechungsindex festgestellt werden kann. Die erfindungsgemäßen Partikel weisen ferner an der Oberfläche gebundene Hydroxylgruppen auf. Die Menge dieser Hydroxylgruppen kann durch Neutralisation mit einer alkalischen Verbindung bestimmt werden und beträgt im allgemeinen 1,0 bis 2,0 mmol/g bei Partikeln mit einer größeren spezifischen Oberfläche, d. h. vor dem Calcinieren, und 0,01 bis 0,10 mmol/g bei Partikeln mit einer geringeren spezifischen Oberfläche, d. h. nach dem Calcinieren.

Dichte und Brechungsindex der erfindungsgemäßen Partikel können nicht allgemein angegeben werden, da sie je nach Art und Gehalt an Metalloxid verschieden sind. In den meisten Fällen jedoch liegen die Dichte im Bereich von 1,20 bis 3,00 g/ml und der Brechungsindex im Bereich von 1,35 bis 1,70.

Wie oben angegeben, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Partikel durch eine Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm und die Kugelform aus. Sie können daher dort günstig eingesetzt werden, wo diese charakteristischen Merkmale nützlich sind. Werden die erfindungsgemäßen Partikel z. B. als Füllstoff für Dentalmaterialien verwendet, so können das Füllungsverhältnis erhöht und folglich auch die mechanische Festigkeit und die Oberflächenhärte des erhaltenen Dental-Kompositmaterials gesteigert werden. Auch können die Transparenz und die Oberflächenglätte verbessert werden. Die erfindungsgemäßen Partikel sind entsprechend als Füllstoffe für Dentalmaterialien günstig geeignet.

Außerdem kann man die erfindungsgemäßen Partikel aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften auf zahlreichen Gebieten, z. B. als Katalysatoren, Katalysatorträger, Filterhilfen, Sinterhilfen, Pigmente, anorganische Ionenaustauscher sowie als Adsorbentien für verschiedene Zwecke.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden hydrolysierbare Siliciumalkoxide verwendet, z. B. technisch leicht herstellbare Siliciumalkoxide der allgemeinen Formel $\text{Si}(\text{OR})_x$, und niedere Kondensationsprodukte davon, die durch Teilhydrolyse dieser Siliciumalkoxide erhältlich sind. In der Formel bedeutet R eine Alkylgruppe; im allgemeinen werden niedere Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und Butyl, für R bevorzugt. Im Handel erhältliche Siliciumalkoxide und deren niedere Kondensationsprodukte können direkt oder nach Reinigung durch Destillation verwendet werden.

Als hydrolysierbare Metallalkoxide werden vorzugsweise Metallalkoxide der allgemeinen Formel $\text{M}_x(\text{OR}')_x$, verwendet, in der R' eine Alkylgruppe und x eine ganze Zahl von $1 \leq x \leq 4$ ist, und Verbindungen der Formel $\text{M}_x(\text{OR}')_x$, bei denen, wenn $x = 2$ ist, eine Alkoxidgruppe OR' durch eine Carboxyl- oder eine β -Dicarbonylgruppe substituiert ist, oder, wenn $x = 3$ oder 4 ist, eine oder zwei Alkoxidgruppen OR' durch eine Carboxyl- oder β -Dicarbonylgruppe substituiert sind.

Beispiele für bevorzugte organische Metallverbindungen sind, wenn M ein Metall der Gruppe I des Periodensystems (M^1) ist, Natriumalkoxide, wie NaOCH_3 , NaOC_2H_5 und NaOC_3H_7 , sowie entsprechende organische Lithium- und Kaliumverbindungen. Ist M ein Metall der Gruppe II des Periodensystems (M^2), so sind z. B. Magnesiumalkoxide, wie $\text{Mg}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Mg}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Mg}(\text{O}-i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und entsprechende organische Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen geeignet. Ist M ein Metall der Gruppe III des Periodensystems (M^3), so sind Aluminiumalkoxide, wie $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$, und entsprechende organische Bor-, Gallium-, Scandium-, Lanthan-, Yttrium- und Indiumverbindungen geeignet.

Für M^4 sind Titanalkoxide, wie $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{15})_4$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2[\text{CO}(\text{CH}_3)\text{CHCOCH}_3]_2$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2[\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]_2$, $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7]_4$ und $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2[\text{OCOC}_7\text{H}_{15}]_2$, sowie entsprechende organische Zirkonium-, Germanium-, Hafnium-, Zinn- und Bleiverbindungen geeignet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Siliciumalkoxid oder sein niederes Kondensationspolymerisat zuerst mit der organischen Metallverbindung zu einer Lösung vermischt. Jedes Lösungsmittel, in dem die Ausgangsverbindungen löslich sind, kann ohne besondere Einschränkung verwendet werden. Jedoch wegen der Reaktivität, der Anpassung an die Bedingungen und der Verfügbarkeit sind alkoholische Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglykol oder Propylenglykol, bevorzugt. Außerdem können als Lösungsmittel Ether, die Dioxan oder Diethylether, oder Ester, wie Ethylacetat, in Form von Gemischen mit dem alkoholischen Lösungsmittel verwendet werden. Im allgemeinen werden die Ausgangsverbindungen unabhängig voneinander in dem Lösungsmittel gelöst und die entstandenen Lösungen miteinander vermischt. Man kann aber auch die eine Verbindung in dem Lösungsmittel lösen und die andere dann in die gebildete Lösung einbringen und lösen. Vorzugsweise ist die Konzentration der Ausgangsverbindungen in der Lösung niedrig. Ist die Konzentration jedoch zu niedrig, liegt eine entsprechende zu hohe Menge an Lösungsmittel vor. Ist andererseits die Konzentration zu hoch, so ist die Reaktion schwer zu kontrollieren und die Handhabung der Lösung schwierig. Die Konzentration der Lösung sollte unter Berücksichtigung dieser Tatsachen eingestellt werden; sie beträgt vorzugsweise bis zu 50 Masse-% und insbesondere 5 bis 50 Masse-%.

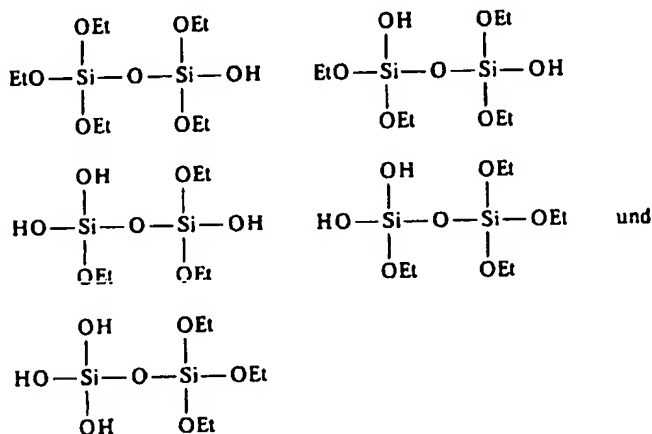
Um den erfindungsgemäßen Teilchen Kugelform zu verleihen, wird vorzugsweise das Mischungsverhältnis von Silicium (Si) zum Metall (M) in der Lösung der Ausgangsverbindungen, und wenn notwendig, die Menge an der Lösung zugesetztem Wasser kontrolliert. Entweder enthält das Lösungsmittel für die Lösung der Ausgangsverbindungen Wasser, oder das Wasser wird der Lösung zugesetzt, um die als Ausgangsverbindung verwendete organische Siliciumverbindung zu hydrolysieren. Enthält die Lösung zu viel Wasser, so ist es im allgemeinen schwierig, eine Kugelform zu erzielen; hier besteht die Tendenz zu einer unbestimmten Form. Deshalb sollte die Menge an Wasser in der Lösung nicht zu groß sein; im allgemeinen erhält man gute Ergebnisse, wenn die Bedingungen $\text{H}_2\text{O}/\text{M} \geq 1,0$, vorzugsweise $\geq 2,0$, und $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} \leq 4$, vorzugsweise $\leq 1,0$, erfüllt sind.

Ist die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete organische Metallverbindung eine organische Verbindung eines Metalls der Gruppen I, II oder III des Periodensystems, so ist eine Zugabe von Wasser nicht unbedingt erforderlich. Handelt es sich jedoch um eine organische Metallverbindung der Gruppe IV des Periodensystems, so enthält die Lösung vorzugsweise Wasser in den oben angegebenen Mengen. Ist das Metall der Gruppe IV des Periodensystems jedoch Zirkonium, so ist die Zugabe von Wasser nicht unbedingt erforderlich.

Vorzugsweise wird auch das Mischungsverhältnis von Silicium und Metall in der Lösung kontrolliert. Vorzugsweise werden die Mengen an Ausgangsverbindungen so gewählt, daß das Molverhältnis $\text{M}/(\text{Si} + \text{M}) \leq 0,3$ und insbesondere $\text{M}/(\text{Si} + \text{M}) \leq 0,2$ beträgt.

Es konnte bis jetzt nicht völlig geklärt werden, welche Wirkungen diese Bedingungen im einzelnen bei der

Bildung der erfindungsgemäßen Teilchen hervorrufen. Es scheint jedoch, daß bei Anwesenheit von Wasser in der Lösung ein niederes Kondensationsprodukt der organischen Siliciumverbindung als Zwischenprodukt gebildet wird. Dies kann durch die folgende Tatsache bestätigt werden: Wird z. B. Tetraethylsilicat $\text{Si}(\text{OEt})_4$ durch Zugabe von Wasser hydrolysiert, so werden durch gaschromatographische Analyse folgende Zwischenprodukte mit einer Silanolgruppe gefunden:



Diese Zwischenprodukte sind sehr reaktionsfreudig und reagieren untereinander oder mit anderen Ethylsilicatmolekülen. Bei Entfernen des Alkohols bilden sie hohe Kondensationsprodukte und verlieren ihre Reaktivität. In den Fällen, in denen entsprechende Mengen dieser Zwischenprodukte gebildet werden, besitzen die als Endreaktionsprodukt erhaltenen Teilchen Kugelform. Wird als Ausgangsverbindung ein Destillationsprodukt eines im Handel erhältlichen Tetraethylsilicats verwendet, so erhält man die Zwischenverbindungen nach 2 bis 3 h bei 25°C oder einigen Minuten bis etwa 10 min bei 60°C nach Zugabe einer vorbestimmten Menge an Wasser. Wird jedoch eine schwer hydrolysierbare Verbindung als Ausgangsverbindung verwendet, so kann die Hydrolyse durch Zugabe eines Hydrolyse-Promotors gefördert werden, z. B. einer Mineralsäure, wie Salzsäure oder Salpetersäure, oder eines Ionenaustauscherharzes. Da die Hydrolysegeschwindigkeit von der Menge des zugesetzten Hydrolyse-Promotors abhängt, ist es günstig, vorher die Bedingungen festzustellen, bei denen die Ausgangsverbindung bis zu einem entsprechenden Grad hydrolysiert wird. Aus dem obigen wird verständlich, daß die Bildung der Teilchen in Kugelform deutlich von der Menge an Wasser in der Lösung beeinflusst wird, die für die Hydrolyse des Tetraethylsilicats zur Verfügung steht.

Ist kein Wasser in der Lösung vorhanden, so wird vermutlich ein Zwischenprodukt durch Reaktion der organischen Siliciumverbindung mit der organischen Metallverbindung gebildet.

Das Verhältnis von M zu Si in der Ausgangslösung beeinflusst den Brechungsindex der erfindungsgemäßen Teilchen. Demzufolge kann der Brechungsindex durch entsprechende Kontrolle dieses Verhältnisses eingestellt werden.

Werden die organische Siliciumverbindung und die organische Metallverbindung unabhängig voneinander zu einem alkalischen Lösungsmittel gegeben und ohne vorheriges Mischen der organischen Siliciumverbindung mit der organischen Metallverbindung umgesetzt, so kann die gewünschte Kugelform nicht erhalten werden. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchen ist es daher unbedingt erforderlich, daß zuerst eine Lösung der beiden Ausgangsverbindungen hergestellt wird. Die Bedingungen für die Herstellung dieser Lösung sind nicht besonders kritisch; um jedoch die Reaktanten gleichmäßig zu dispergieren und umzusetzen, wird die Lösung im allgemeinen vorzugsweise gerührt und bei 0 bis 100°C einige Minuten bis einige Stunden stehen gelassen.

Die so hergestellte Lösung der beiden Ausgangsverbindungen wird zu dem alkalischen Lösungsmittel gegeben, in dem die beiden Ausgangsverbindungen löslich sind, ihr Reaktionsprodukt jedoch im wesentlichen unlöslich ist. Das Gemisch wird gerührt, um die anorganischen Teilchen auszufällen. Bekannte organische Lösungsmittel können dafür ohne Begrenzung verwendet werden, solange die beiden Ausgangsverbindungen darin löslich, die gebildeten Teilchen jedoch im wesentlichen darin unlöslich sind. Als Lösungsmittel bevorzugt wäßrige Mischlösungen aus Wasser und einem alkoholischen Lösungsmittel, wie es oben als Lösungsmittel für die organische Siliciumverbindung und die organische Metallverbindung beschrieben ist. Auch Gemische dieser Alkohole mit organischen Lösungsmitteln wie Ethern oder Estern wird geeignet. Wie bereits angegeben, ist es unbedingt erforderlich, daß dieses wäßrige Lösungsmittel alkalisch ist. Zum Alkalischemachen des wäßrigen Lösungsmittels wird Ammoniak verwendet.

Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Partikel wird durch Faktoren wie die Art des organischen Lösungsmittels, die Menge an Wasser und die Ammoniakkonzentration beeinflusst. Entsprechend werden die Bedingungen vorher eingestellt. Die Ammoniakkonzentration liegt im Bereich von 1,0 bis 10 mol/l, wobei beobachtet wurde, daß die erhaltenen Teilchen umso größer sind, je höher die Ammoniakkonzentration ist. Die Wassermenge ist für die Hydrolyse und die Bildung der gewünschten Teilchen wichtig; sie liegt im Bereich von 0,5 bis 50 mol/l. Mit zunehmender Wasserkonzentration werden auch die Teilchen größer. Einfluß auf die Teilchengröße hat auch die Art des organischen Lösungsmittels, wobei mit zunehmender Anzahl an Kohlen-

stoffatomen des organischen Lösungsmittels im allgemeinen die Teilchengröße zunimmt.

Die Art der Zugabe der Lösung der Ausgangsverbindung zu dem alkalischen Lösungsmittel ist nicht besonders kritisch; im allgemeinen wird die Lösung portionsweise über eine längere Zeit zugegeben. Allgemein erhält man gute Ergebnisse, wenn die Lösung im Verlauf von einigen Minuten bis einigen Stunden zugesetzt wird. Die Reaktionstemperatur hängt von den verschiedenen Reaktionsbedingungen ab und ist schwierig genau anzugeben; sie liegt allgemein im Bereich von 0 bis 40°C und insbesondere etwa 10 bis 30°C bei Atmosphärendruck. Man kann die Reaktion zwar bei vermindertem oder erhöhtem Druck durchführen, vorzugsweise erfolgt sie jedoch bei atmosphärischem Druck, da sie unter Atmosphärendruck genügend schnell abläuft.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren ausgefallte Reaktionsprodukt wird abgetrennt und getrocknet. Die auf diese Weise anfallenden Teilchen mit Siliciumdioxid und Metalloxid als Hauptbestandteil haben eine spezifische Oberfläche von mindestens 100 m²/g. Führt man das erfindungsgemäße Verfahren unter den oben angegebenen Bedingungen durch, so erhält man Partikel mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm und einer ausgezeichneten Teilchengrößenverteilung mit einer Standardabweichung unter 1,30.

In einer günstigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Keime von Siliciumdioxid als Kristallisationskeime für die Ausfällung der erfindungsgemäßen Partikel im voraus in das alkalische Lösungsmittel eingebracht.

Als Keime können Teilchen aus Siliciumdioxid ohne Einschränkung verwendet werden. Die Herstellungsart dieser Keime ist nicht besonders kritisch, vorzugsweise werden z. B. schon abgetrennte Teilchen in dem alkalischen Lösungsmittel dispergiert, oder die Teilchen werden in dem alkalischen Lösungsmittel gebildet und dann ohne Isolierung als Keime verwendet. Bei dieser Ausführungsform wird ein Siliciumalkoxid oder ein niederes Kondensationsprodukt davon im voraus hydrolysiert, um Keime zu bilden; das erfindungsgemäße Verfahren wird dann in Gegenwart dieser Keime wie oben beschrieben durchgeführt. Das Siliciumalkoxid oder das niedere Kondensationsprodukt davon wird in einem Lösungsmittel hydrolysiert, in dem das Siliciumalkoxid löslich ist, die gebildeten Keime jedoch unlöslich sind. Die Keime wirken als Kristallisationskerne für die schließlich gebildeten anorganischen Teilchen. Die Keime müssen nicht so groß sein, daß sie mit bloßem Auge in dem Lösungsmittel dispergiert sichtbar sind; sie können in Form feiner Teilchen, die mit bloßem Auge nicht zu sehen sind, vorliegen. Zur Herstellung der Keime aus dem Siliciumalkoxid bzw. dem niederen Kondensationsprodukt ist jedes bekannte Hydrolyseverfahren geeignet; man kann das Siliciumalkoxid bzw. das niedere Kondensationsprodukt zu einem alkalischen Lösungsmittel zugeben, das eine bestimmte Menge Wasser enthält. Man kann diese Verbindungen zwar direkt zugeben, vorzugsweise wird das Siliciumalkoxid bzw. das niedere Kondensationsprodukt aus den oben beschriebenen Gründen, zuerst in einem Lösungsmittel gelöst, worauf die erhaltene Lösung mit einer Konzentration von 1 bis 50 Masse-% dem alkalischen Lösungsmittel zugegeben wird.

Nach der Bildung der Keime werden die erfindungsgemäßen Partikel ausgefällt, abgetrennt und wie oben beschrieben getrocknet. Da die auf diese Weise hergestellten Teilchen auf einem Keim von Siliciumdioxid gebildet worden sind, ist die Teilchengrößenverteilung besonders gut. Die spezifische Oberfläche dieser Teilchen beträgt mindestens 100 m²/g, die Teilchengröße liegt im Bereich von etwa 0,1 bis 1,0 µm.

Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erfindungsgemäßen Teilchen wie oben angegeben ausgefällt, wobei nach der Bildung des Niederschlags jedoch eine organische Siliciumverbindung zugegeben und umgesetzt wird.

Als organische Siliciumverbindung können hierfür die als Ausgangsverbindungen verwendeten Verbindungen ohne Einschränkung eingesetzt werden. Siliciumalkoxide sowie deren niedere Kondensationsprodukte sind dabei besonders bevorzugt. Die Umsetzung der organischen Siliciumverbindung mit dem Niederschlag ist nicht besonders kritisch, so daß beliebige bekannte Verfahren anwendbar sind. So kann man eine Lösung der organischen Siliciumverbindung zu dem das ausgefallte Reaktionsprodukt enthaltenden alkalischen Lösungsmittel oder zu einer Aufschlämmung, die durch Dispergieren des abgetrennten Niederschlags in einem Lösungsmittel, in dem der Niederschlag unlöslich ist, gebildet ist, zugeben. Das Lösungsmittel, das verwendet wurde, um die als Ausgangsverbindung eingesetzte organische Siliciumverbindung zu lösen, wird vorzugsweise auch als Lösungsmittel für die organische Siliciumverbindung für diese Umsetzung verwendet. Da die organische Siliciumverbindung hydrolysiert sein sollte, um mit dem Niederschlag reagieren zu können, wird dem Lösungsmittel vorzugsweise nach Bedarf Wasser zugegeben. Die Wassermenge entspricht der Menge, die für die oben beschriebene Ausfällung des Reaktionsproduktes notwendig ist. Bei Zugabe der die organische Siliciumverbindung enthaltenden Lösung zur Lösung des ausgefallten Reaktionsproduktes sollte die Konzentration der organischen Siliciumverbindung niedrig sein und z. B. bis zu 50 Masse-% und insbesondere 1 bis 30 Masse-%, betragen. Die Zeit, während der die Lösung der organischen Siliciumverbindung zugesetzt wird, hängt von der Menge des Lösungsmittels ab; im allgemeinen liegt sie bei einigen Minuten bis einigen Stunden. Man kann zwar die organische Siliciumverbindung direkt der Dispersion des Niederschlags zusetzen, jedoch ist dieses Verfahren nicht empfehlenswert, da die Reaktion dann technisch schwer zu kontrollieren ist.

Der nach dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildete Niederschlag wird abgetrennt und getrocknet. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Teilchen enthalten Siliciumdioxid und Metalloxid als Hauptbestandteile und haben eine Oberfläche von mindestens 100 m²/g. Es wird angenommen, daß die Oberfläche der auf diese Weise hergestellten Teilchen mit einer Schicht überzogen ist, die nur aus Siliciumdioxid besteht oder einen hohen Siliciumdioxidgehalt hat, sowie daß das Innere der Teilchen aus Siliciumdioxid, das an Metalloxid gebunden ist, besteht. Die chemischen Eigenschaften dieser erfindungsgemäßen Teilchen entsprechen denen von Siliciumdioxid.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Siliciumdioxid-Keime in das alkalische Lösungsmittel eingebracht; dann wird die Reaktion wie oben beschrieben durchgeführt, wobei man erfindungsgemäße anorganische Teilchen erhält, die aus einem Silicium-Keim als innerem Kern, einer Schicht

auf diesem inneren Kern, die als Hauptbestandteile Siliciumdioxid und ein Oxid mindestens eines Metalls der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems enthält, und einer Oberflächenschicht, die im wesentlichen aus Siliciumdioxid besteht, aufgebaut sind. Die spezifische Oberfläche dieser erfindungsgemäßen Teilchen beträgt mindestens 100 m²/g; das Produkt ist kugelförmig mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm, wobei die Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung unter 1,30 liegt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Teilchen liegen im wesentlichen als weiße oder milchig-weiße amorphe Pulver vor, die dank ihrer Kugelform besonders wertvoll sind. Da sie eine spezifische Oberfläche von mindestens 100 m²/g haben, können sie zu allen Zwecken verwendet werden, wo eine große spezifische Oberfläche benötigt wird, z. B. als Katalysatoren, Katalysatorträger oder als Adsorbentien.

Die Erfindung betrifft auch amorphe, kugelförmige Teilchen, bei denen die Menge der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche durch Calcinieren drastisch vermindert worden ist.

Das Calcinieren ist nicht besonders kritisch; es kann bei 200 bis 1300°C oder höher in bekannter Weise durchgeführt werden. Durch das Calcinieren wird die spezifische Oberfläche der erfindungsgemäßen Teilchen vermindert; bei einer Calcinierung bei einer Temperatur über 500°C vermindert sich die spezifische Oberfläche auf unter 100 m²/g. Wird bei einer Temperatur über etwa 500°C calciniert, so entspricht in vielen Fällen die spezifische Oberfläche der unter Annahme einer echten Kugelform theoretisch berechneten spezifischen Oberfläche.

Gelegentlich kommt es vor, daß sich die Struktur des Pulvers mit der Calcinierungstemperatur ändert. So kann z. B. die amorphe Struktur durch das Calcinieren teilweise in eine kristalline Struktur umgewandelt werden.

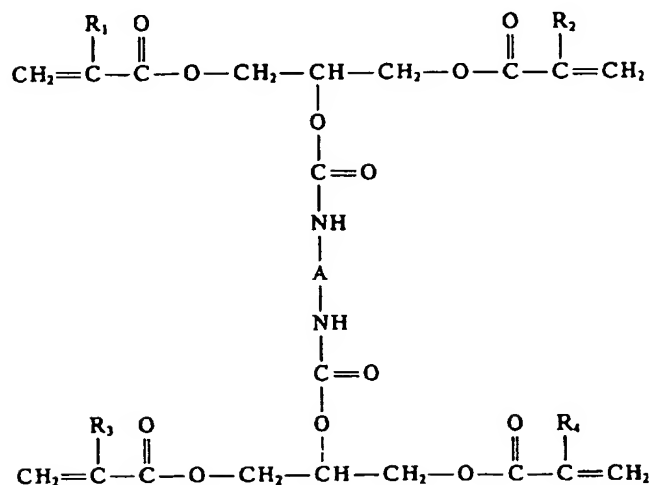
Um die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäßen kugelförmigen Teilchen zu verbessern, kann man sie verschiedenen Oberflächenbehandlungen unterwerfen. Sind die Teilchen z. B. als Füllmaterial vorgesehen, verwendet, so kann man die calcinierten oder nichtcalcinierten kugelförmigen Teilchen zur Verbesserung der Feuchtigkeitsbeständigkeit oder der Dispergierbarkeit in einem Harz mit einem Silan, wie Dimethyldichlorsilan, behandeln, um dadurch die Silanolgruppen auf der Oberfläche der Teilchen zu blockieren. Für diese Silanisierung kann man auch Silan-Kupplungsmittel, wie γ-Aminopropyltrimethoxysilan, und Silane verwenden, die ethylenisch ungesättigte Gruppen als aktive Stellen für eine Pfropfpolymerisation enthalten, z. B. γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Die nach dem Calcinieren erhaltenen erfindungsgemäßen Teilchen haben ausgezeichnete Eigenschaften und eignen sich günstiger z. B. als Füllstoffe für Dentalmaterialien.

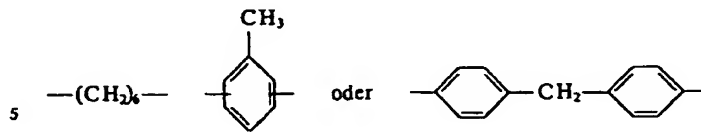
Als Füllstoffe für Zahnersatz- bzw. -reparaturmaterialien werden die erfindungsgemäßen kugelförmigen Partikel mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm als solche oder in Form von Kompositharz-Füllstoffen in polymerisierbare Vinylmonomere eingebracht.

Als Kompositharz-Füllstoffe werden vorzugsweise Produkte verwendet, die durch Vermischen der erfindungsgemäßen Teilchen mit einem Vinylmonomer, Zusetzen eines Katalysators, wie eines Peroxids oder einer Azoverbindung, Polymerisieren des Gemisches und ggfs. Pulverisieren des entstandenen Polymerisats auf die entsprechende Teilchengröße erhältlich sind.

Die Art des Vinylmonomers ist dabei nicht besonders kritisch; es kann jedes bekannte, üblicherweise für Dentalmaterialien verwendete Vinylmonomere eingesetzt werden. Typische Beispiele sind polymerisierbare Vinylmonomere mit einer Acrylgruppe und/oder Methacrylgruppe, wie 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyphenyl)-propan, Methylmethacrylat, Bis(methacryloxyphenyl)-propan, Triethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Tetramethylolacrylat, Tetramethylolmethantrimethacrylat, Trimethylolmethantrimethacrylat und Tetramethylolmethantetramethacrylat. Außerdem kann man Vinylmonomere mit Urethangruppen der nachstehenden Formel verwenden:



in der R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten, und —A— vorzugsweise eine Gruppe der Formeln



ist. Diese Vinylmonomeren sind als Komponenten für Dentalmaterialien bekannt und können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

10 Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Partikel als Füllstoffe für Zahnersatzmaterial werden vorzugsweise zwei pastenartige Gemische hergestellt: Eines, das die erfindungsgemäßen Partikel, das polymerisierbare Vinylmonomer und einen Polymerisations-Promoter, wie ein tertiäres Amin, enthält, und ein anderes, das die erfindungsgemäßen Partikel, das polymerisierbare Vinylmonomer und einen Polymerisationsinitiator, z. B. ein anorganisches Peroxid wie Benzoylperoxid, enthält. Kurz vor der Zahnbehandlung werden die Gemische vereinigt
15 und zur Härtung verknetet. Das bei der Härtung dieses Zahnersatzmaterials erhältliche Kompositharz ist mit herkömmlichen Produkten in bezug auf mechanische Festigkeitseigenschaften, wie Druckfestigkeit, vergleichbar. Es hat jedoch verschiedene Vorteile, z. B. sind die Abriebfestigkeit und die Oberflächenglätte ausgezeichnet, die Oberflächenhärte ist groß, das Polieren der Oberfläche kann leicht durchgeführt werden, und die Transparenz ist wesentlich verbessert. Die Gründe für die Erzielung dieser ausgezeichneten Eigenschaften sind noch
20 nicht ganz klar, es kann jedoch folgendes vermutet werden:

Da die erfindungsgemäßen Teilchen einheitlich kugelförmig sind und eine Teilchengrößenverteilung mit einer Standardabweichung unter 1,30 aufweisen, lassen sich damit Kompositharze einheitlicher und dichter füllen als mit herkömmlichen Füllstoffen, deren Teilchenform nicht einheitlich ist, und die eine breite Teilchengrößenverteilung besitzen. Da die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Teilchen andererseits im Bereich von 0,1 bis
25 1,0 μm liegt, ist die polierte Oberfläche des ausgehärteten Kompositharzes viel glatter als mit einem herkömmlichen anorganischen Füllstoff, dessen Teilchengröße im Mikrometerbereich liegt. Da die spezifische Oberfläche der als Füllstoff verwendeten erfindungsgemäßen Teilchen geringer ist als die herkömmlicher ultrafeiner Füllstoffe, die im wesentlichen aus ultrafeinen Teilchen mit einer Teilchengröße im Nanometerbereich bestehen, kann die Menge an verwendetem Füllstoff unter Bedingungen, die noch eine entsprechende Handhabung
30 gestatten, erhöht werden.

Zusätzlich zu den günstigen Eigenschaften, die auf der speziellen Kugelform beruhen, haben die erfindungsgemäßen Füllstoffe den Vorteil, daß ihr Brechungsindex leicht dem Brechungsindex des Vinylpolymerisats angeglichen werden kann. Das heißt, daß daraus Kompositharze herstellbar sind, deren Transparenz besonders gut ist.

Das durch Einbringen der erfindungsgemäßen Teilchen in ein polymerisierbares Vinylmonomer erhältliche
35 Zahnersatzmaterial hat unerwartete Vorteile, die neben dem polymerisierbaren Vinylmonomer speziellen Eigenschaften auf den der erfindungsgemäßen Füllstoffe beruhen. In diese Zahnersatzmaterialien können erforderlichenfalls üblichen Zusätze eingebracht werden, z. B. Polymerisationsinhibitoren, Farbpigmente zur Anpassung der Farbe und Absorbentien für ultraviolette Strahlung.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

40 Die in den Beispielen erwähnten Eigenschaften werden nach folgenden Verfahren bestimmt:

(1) Brechungsindex

Der Brechungsindex wird nach dem Einbettungsverfahren bestimmt. Hiervon wird ein Lösungsmittel hergestellt,
45 das den gleichen Brechungsindex wie die Probe der erfindungsgemäßen Teilchen aufweist. Der Brechungsindex des Lösungsmittels wird dann als der der Probe angegeben. Im einzelnen wird dabei die Probe in einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch suspendiert und eine Suspension hergestellt, die mit bloßem Auge durchsichtig erscheint. Dafür werden als Lösungsmittel Pentan, Hexan, Cyclohexan, Toluol, Styrol und Methyljodid verwendet. Der Brechungsindex des Lösungsmittels wird in einem Abbe-Refraktometer bestimmt.

(2) Zahl der Oberflächen-Hydroxylgruppen

2,00 g erfindungsgemäß Teilchen (Masse W) werden in einem 100-ml-Erlenmeyerkolben mit 80 ml 0,05 n
55 Natronlauge versetzt. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen und 12 h gerührt. Die Teilchen werden dann aus der Lösung abzentrifugiert; 10 ml der Lösung werden durch Titration mit 0,05 n wäßriger Salzsäure neutralisiert. Die für die Neutralisation benötigte Menge an Salzsäure wird mit A (ml) bezeichnet. Das Verfahren wird ohne erfindungsgemäße Teilchen wiederholt, wobei die dann für die Neutralisation benötigte Menge an Salzsäure mit B (ml) bezeichnet wird. Die Menge X (mmol/g) an Oberflächen-Hydroxylgruppen pro Masseneinheit (g) der erfindungsgemäßen Teilchen wird nach folgender Gleichung berechnet:

60

$$X = \frac{(B-A) \cdot 0,05 \cdot 8}{W} \text{ (mmol/g)}$$

(3) Dichte

65 Die Dichte wird in einem Pyknometer bestimmt.

(4) Teilchengröße und Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung

Es wird ein rasterelektronenmikroskopisches Bild einer pulverförmigen Probe gemacht, worauf die Anzahl (n) der Teilchen pro Einheitfläche im Bild und die Teilchengröße (Durchmesser, x) bestimmt werden. Die Standardabweichung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\sigma = \frac{\bar{x} + \delta_{n-1}}{\bar{x}},$$

$$\text{wobei } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \text{ (mittlere Teilchengröße) und}$$

$$\delta_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

sind.

(5) Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wird nach der BET-Methode mit Wege eines handelsüblichen BET-Schnellmeßgeräts für Oberflächen bestimmt.

(6) Herstellung von Dentalmaterialien und ihre Härtung:

In einem Achatmörser werden mit γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan oberflächenbehandelte erfindungsgemäße Teilchen und ein Vinylmonomer in einem vorbestimmten Verhältnis miteinander vermischt und so lange geknetet, daß eine homogene Paste entsteht. Die Paste wird in zwei gleiche Teile aufgeteilt; der eine Teil wird mit einem Polymerisations-Promoter vermischt (Paste A), wogegen in den anderen Teil ein organisches Peroxid als Katalysator eingenommt wird (Paste B). Gleiche Mengen der Pasten A und B werden 30 s verknetet, worauf das Gemisch in eine Form gefüllt und gehärtet wird.

(7) Druckfestigkeit

Die Pasten A und B werden vermischt und bei Raumtemperatur während 30 min zu einem zylindrischen Prüfkörper mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 12 mm polymerisiert. Das Polymerisationsprodukt wird dann 24 h in 37°C warmes Wasser getaucht. Diese Probe wird danach in einen Testapparat eingesetzt; die Druckfestigkeit wird bei einer Deformationsgeschwindigkeit von 10 mm/min gemessen.

(8) Biegefestigkeit

Die Pasten A und B werden vermischt und bei Raumtemperatur während 30 min zu einem trapezförmigen Prüfkörper einer Größe von 2 x 2 x 25 mm polymerisiert. Das Polymerisationsprodukt wird dann 24 h in 37°C warmes Wasser eingetaucht. Die Biegeprüfung wird auf einer Biegeprüfmaschine mit einem Abstand von 20 mm zwischen den Stützpunkten durchgeführt, wobei die Deformationsgeschwindigkeit 0,5 mm/min beträgt.

(9) Abriebtiefe und Oberflächenrauigkeit

Die Pasten A und B werden vermischt und bei Raumtemperatur während 30 min zu einem plattenförmigen Prüfkörper einer Größe von 1,5 x 10 x 10 polymerisiert, die dann 24 h in 37°C warmes Wasser getaucht wird. Die Probe wird danach über eine Weglänge von 1500 mm unter einer Belastung von 400 g mit einer Zahnbürste und Zahnpasta gebürstet; die Oberflächenrauigkeit wird mit einem Oberflächenrauigkeitsmesser bestimmt. Die Unregelmäßigkeiten werden in einem 10-Punkte-System bewertet. Die Abriebtiefe wird durch Teilen der Masse des Abriebverlustes durch die Dichte des Harzes der Probe bestimmt.

(10) Oberflächenhärte

Die Pasten A und B werden vermischt und bei Raumtemperatur während 30 min zu einem Scheibenprüfkörper einer Größe von 2,5 x 10 mm polymerisiert. Das Polymerisationsprodukt wird 24 h in 37°C warmes Wasser eingetaucht. Die Oberflächenhärte wird mit einem Mikro-Brinell-Härteprüfer bestimmt.

In den Tabellen 1 bis 19 beträgt die Calciniationsdauer 4 h, wenn nicht anders angegeben.

In den Beispielen sind folgende Abkürzungen verwendet:

AM: amorph

AN: Anatas

AM + AN: Gemisch von amorphen und Anatas-Anteilen

5 AM + H: Gemisch von amorphem und tetragonalem Zirkoniumoxid

iPrOH: Isopropanol

MeOH: Methanol

10 BuOH: Butanol

Bis-GMA: 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyphenyl)]-propan

Bis-MPP: Bis-(4-methacryloxyethoxyphenyl)-propan

15 TEGDMA: Triethylenglycoldimethacrylat

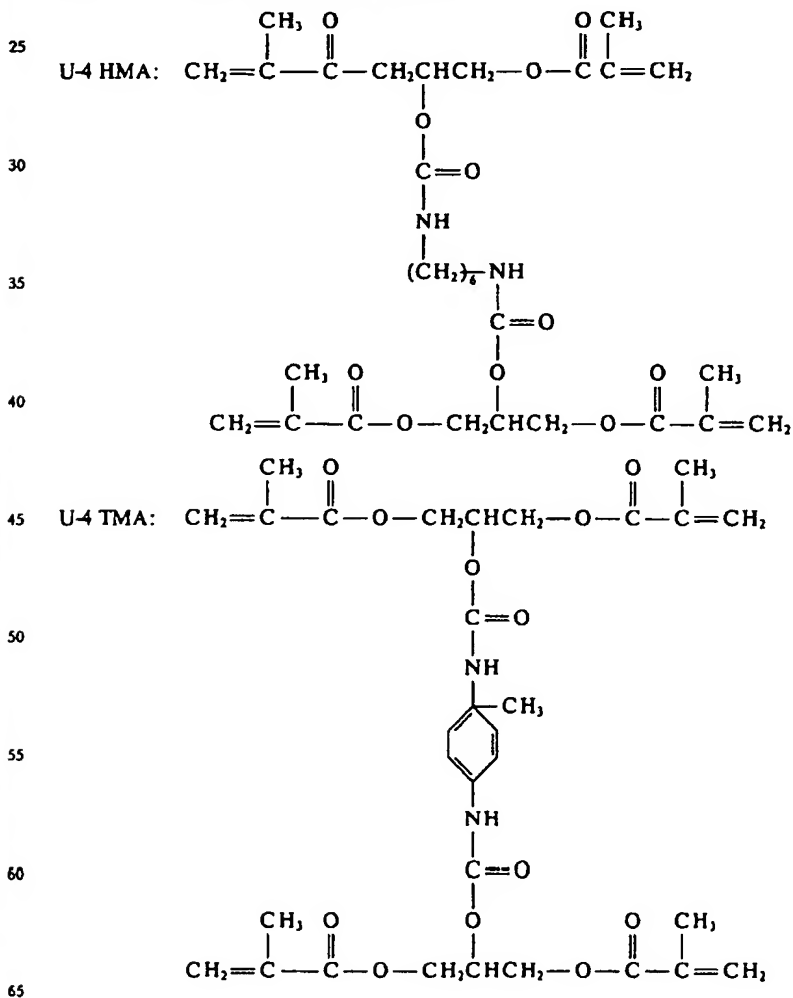
DEGDMA: Diethylenglycoldimethacrylat

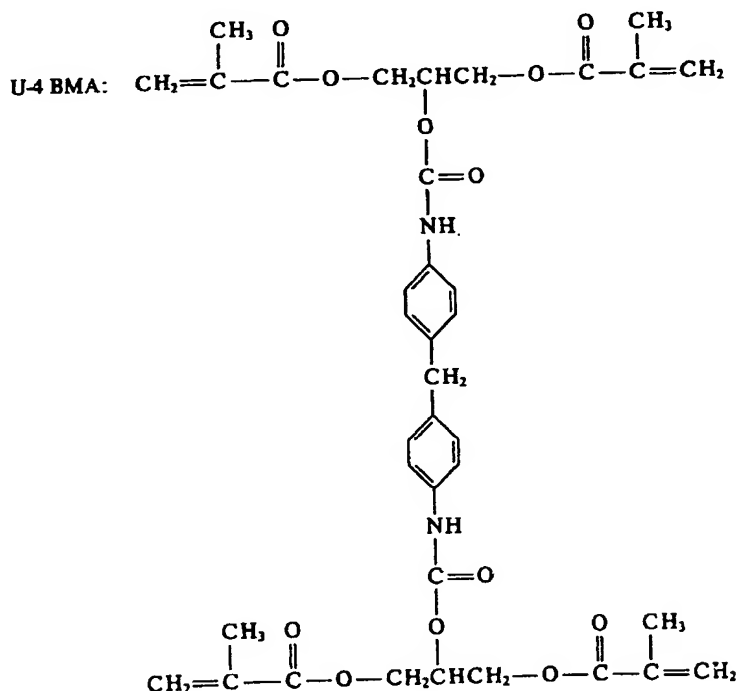
TMPT: Trimethylolpropantriacyrlat

20 TMM-3 M: Tetramethylolmethantriacyrlat

TMM-4 M: Tetramethylolmethantetracyrlat

NPG: Neopentylglycoldimethacrylat





In 1,01 Methanol werden 208 g handelsübliches Tetraethylsilicat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) und 5,4 g Natriummethylat gelöst. Die Lösung wird 30 min am Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Lösung wird zu 2,5 l Methanol und 500 g wäbrigem Ammoniak (in einer Konzentration von 25 Masse%) in einem 10-l-Glasgefäß mit Rührer gegeben. Das Gemisch wird etwa 2 h bei 20°C gerührt. Wenige Minuten nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch milchig-weiß. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch eine weitere Stunde gerührt, dann wird das Lösungsmittel in einem Verdampfer entfernt. Der Rückstand wird bei 80°C unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein milchig-weißes Pulver anfällt.

Bei Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop besteht das Pulver aus kugelförmigen Teilchen in einer Größe von 0,20 bis 0,35 µm. Die Standardabweichung der Teilchengröße beträgt 1,07. Die spezifische Oberfläche beträgt 120 m²/g.

In der Röntgenanalyse wird nur eine flache Absorption bei 2 Θ = 25° als Zentrum beobachtet, was bestätigt, daß das Pulver amorph ist.

Die thermischen Veränderungen und der Gewichtsverlust werden durch Differentialthermoanalyse und mit der Thermowaage bestimmt. Bei etwa 100°C treten eine endotherme Reaktion und ein Gewichtsverlust auf, der auf Entwässerung beruht; bei etwa 500 bis etwa 600°C werden eine exotherme Reaktion und Gewichtsverlust beobachtet; bei höheren Temperaturen bis zu 1000°C werden keine weiteren thermischen Veränderungen oder Gewichtsveränderungen festgestellt.

Nach dem 4-stündigen Calcinieren bei 700°C betragen die spezifische Oberfläche des Pulvers 14 m²/g, die Dichte 2,20 g/ml und der Brechungsindex 1,45 bis 1,46. In der Röntgenanalyse wird eine flache Absorption bei 2Θ = 21,5° als Zentrum beobachtet, was erweist, daß das Pulver amorph ist. Der Na₂O-Gehalt wird durch Röntgenfluoreszenzanalyse zu 9,1 mol-% bestimmt; er stimmt mit dem aus der Menge der Ausgangsverbindung berechneten Wert überein. Die Ausbeute an Pulver beträgt 65,7 g (theoretisch: 66,3 g), d. h. 98% d. Th.

Beispiel 2

Eine gemäß Beispiel 1 hergestellte Lösung von 208 g Tetraethylsilicat in 1,2 l Methanol wird mit einer Lösung von 31,1 g Bariumdiisopentoxid in 0,7 l Isoamylalkohol vermischt. Die Lösung wird 30 min bei etwa 90°C in einer trockenen Stickatmosphäre am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Gemäß Beispiel 1 wird das Reaktionsgefäß mit ammoniakalischer Methanollösung beschickt und unter Rühren im Verlauf von etwa 5 min mit einer Lösung von 4,0 g Tetraethylsilicat zur Bildung von Siliciumdioxid-Keimen versetzt. Innerhalb 5 min nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch eine schwach milchig weiße Trübung. Zu diesem Zeitpunkt wird die Lösung aus Tetraethylsilicat und Bariumdiisopentoxid bei 20°C im Verlauf von etwa 2 h zugegeben, wobei die Suspension milchig-weiß wird. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch eine weitere Stunde gerührt, worauf das Lösungsmittel in einem Verdampfer entfernt wird. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet; man erhält ein milchig-weißes Pulver. Bei der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop wird festgestellt, daß das Pulver aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,25 bis 0,35 µm besteht. Die Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung beträgt 1,12. Die

spezifische Oberfläche beträgt 110 m²/g. In der Röntgenanalyse wird nur eine flache Absorption bei $2\theta = 25^\circ$ als Zentrum beobachtet, was bestätigt, daß das Pulver amorph ist.

Bei der Bestimmung der thermischen Veränderungen und des Gewichtsverlustes durch Differentialthermoanalyse und mit der Thermowaage wird festgestellt, daß bei etwa 100°C eine endotherme Reaktion und ein Gewichtsverlust, der auf Entwässerung beruht, auftreten. Bei etwa 250 bis 550°C werden eine exotherme Reaktion und ein Gewichtsverlust festgestellt; bei höheren Temperaturen bis zu 1000°C werden keine thermischen Veränderungen und kein Gewichtsverlust mehr gefunden.

Nach 4-stündigem Calcinieren bei 1000°C betragen die spezifische Oberfläche des Pulvers 12 m²/g, die Dichte 2,42 g/ml der Brechungsindex 1,52 bis 1,53. Bei der Röntgenanalyse wird eine flache Absorption bei $2\theta = 25^\circ$ als Zentrum beobachten, was bestätigt, daß das Pulver amorph ist. Der BaO-Gehalt wird durch Röntgenfluoreszenzanalyse zu 8,9 mol-% ermittelt; er stimmt mit dem aus der Ausgangsverbindung berechneten Wert überein. Auch die Ausbeute beträgt 77,0 g (theoretisch: 78,2 g), d. h. 98,5% d. Th.

Beispiel 3

In 0,4 l Methanol werden 3,6 g Wasser und 208 g des in Beispiel 1 verwendeten Tetraethylsilicats gelöst und 2 h bei 60°C zur Hydrolyse gerührt. Dann wird eine Lösung von 24,6 g Aluminium-tri-s-butoxid in 1,0 l Isopropanol unter Rühren zugegeben. Ein 10-l-Reaktionsgefäß aus Glas mit Rührer wird mit 2,5 l Methanol und 500 g wäßrigem Ammoniak (25 Masse-%) beschickt und bei 20°C mit der Lösung von hydrolysiertem Tetraethylsilicat und Aluminium-tri-butoxid im Verlauf von 2 h unter Rühren versetzt.

Bei Zugabe der Lösung wird die Suspension milchig-weiß. Das flüssige Reaktionsgemisch, das das ausgefallte Reaktionsprodukt enthält, wird dann im Verlauf von 3 h mit einer Lösung von 104 g Tetraethylsilicat in 0,5 ml Methanol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch eine weitere Stunde gerührt; das Lösungsmittel wird dann in einem Verdampfer entfernt, der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet. Man erhält ein milchig-weißes Pulver, das im Rasterelektronenmikroskop aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,12 bis 0,25 µm besteht. Die Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung beträgt 1,15. Die spezifische Oberfläche ist 110 m²/g. In der Röntgenanalyse tritt nur eine flache Absorption bei $2\theta = 25^\circ$ als Zentrum auf, die bestätigt, daß das Pulver amorph ist.

Die thermischen Veränderungen und der Gewichtsverlust entsprechen denen des Beispiels 1.

Nach 1-stündigem Calcinieren bei 1000°C beträgt die spezifische Oberfläche des Pulvers 19 m²/g, die Anzahl der Oberflächen-Hydroxylgruppen ist 0,08 mmol/g. Die Dichte des calcinierten Pulvers ist 2,59 g/ml, der Brechungsindex 1,46 bis 1,47. In der Röntgenanalyse tritt nur eine flache Absorption bei $2\theta = 22^\circ$ als Zentrum auf, die bestätigt, daß das Pulver amorph ist.

Der durch Röntgenfluoreszenzanalyse zu 6,3 mol-% bestimmte Al₂O₃-Gehalt stimmt mit dem Wert überein, der aus der Menge der Ausgangsverbindungen berechnet wird. Die Ausbeute an Pulver beträgt 99,5 g (berechnet: 100,3), d. h. 99,2% d. Th.

Beispiel 4

In 1,2 l Methanol werden 5,4 g Wasser und 208 g des in Beispiel 1 verwendeten Tetraethylsilicats gelöst und 2 h bei 60°C zur Hydrolyse gerührt. Diese hydrolysierte Lösung wird zu einer Lösung von 54,0 g Tetrabutyltitanat (Ti(O-n-C₄H₉)₄) in 0,5 l Isopropanol unter Rühren zugegeben. Gemäß Beispiel 1 wird das Reaktionsgefäß mit ammoniakalischem Methanol beschickt und zur Bildung von Siliciumdioxid-Keimen im Verlauf von etwa 5 min unter Rühren mit einer Lösung von 4,0 g Tetraethylsilicat in 100 ml Methanol versetzt. Innerhalb 5 min nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch schwach milchig-weiß. Die Lösung von hydrolysiertem Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat wird im Verlauf von etwa 2 h bei 20°C unter Rühren zugegeben. Dabei fällt das Reaktionsprodukt aus. Das flüssige Reaktionsgemisch mit dem ausgefallten Reaktionsprodukt wird im Verlauf von 2 h mit einer Lösung von 104 g Tetraethylsilicat in 0,5 l Methanol versetzt und nach beendeter Zugabe eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird dann in einem Verdampfer entfernt; der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet. Man erhält ein milchig-weißes Pulver, das im Rasterelektronenmikroskop aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,12 bis 0,25 µm besteht. Die Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung beträgt 1,10. In der Röntgenanalyse tritt nur eine flache Absorption bei $2\theta = 25,5^\circ$ als Zentrum auf, die bestätigt, daß das Pulver amorph ist. Die spezifische Oberfläche beträgt 120 m²/g.

Die thermischen Veränderungen und der Gewichtsverlust werden durch Differentialthermoanalyse und mit Thermowaage bestimmt. Bei etwa 100°C kann man eine endotherme Reaktion und einen Gewichtsverlust, der auf Entwässerung beruht, feststellen. Bei etwa 500 bis 600°C treten eine exotherme Reaktion und Gewichtsverlust auf; bei höheren Temperaturen bis zu 1000°C können keine thermischen Veränderungen oder Gewichtsverlust mehr festgestellt werden.

Nach 4-stündigem Calcinieren bei 1000°C beträgt die spezifische Oberfläche des Pulvers 20 m²/g, die Anzahl der Oberflächen-Hydroxylgruppen ist 0,08 mmol/g. Die Dichte dieses calcinierten Pulvers ist 2,40 g/ml, der Brechungsindex 1,53 bis 1,54. In der Röntgenanalyse treten nur eine flache Absorption bei $2\theta = 22^\circ$ als Zentrum sowie eine schwache Absorption auf, die auf Titanoxid vom Anatas-Typ beruht, was bestätigt, daß das Pulver ein Gemisch von amorphen und kristallinen Anteilen ist.

In Infrarot-Absorptionsspektrum des Pulvers trifft eine Absorptionsbande bei 950 cm⁻¹ auf, die durch die Si-O-Ti-Gruppierungen bedingt ist. Die Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt, daß das Verhältnis von Si zu Ti mit dem entsprechenden Verhältnis in den Ausgangsverbindungen übereinstimmt. Auch die Ausbeute stimmt mit dem aus den Ausgangsverbindungen berechneten Wert überein. Das erhaltene Pulver besteht entsprechend aus amorphen kugelförmigen Teilchen, die 9,0 mol-% TiO₂ und 81,0 mol-% SiO₂ enthalten, wobei ein geringer

Teil des TiO_2 vom Anatas-Typ ist.

Beispiele 5 bis 10

Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Lösung zur Bildung der Siliciumdioxid-Keime und die Lösung der organischen Siliciumverbindung, die nach der Ausfällung des Reaktionsproduktes zugesetzt wird, wie in Tabelle 1 angegeben geändert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Nach den gemäß Beispiel 4 durchgeführten Untersuchungen wird bestätigt, daß sämtliche Teilchen kugelförmig sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Zusammensetzung der Lösung zur Keimbildung		Zusammensetzung der nach der Ausfällung des Reaktions- produkts zugesetzten Lösung		Calcinie- rungstem- peratur (°C)	Spezif. Ober- fläche (m ² /g)	Eigenschaften der Partikel		Standard- abweichung	Brechungs- index	Dichte (g/ml)*	Anzahl der Ober- flächen-Hydroxyl- gruppen (mmol/g)
	Org. Si-Verbin- dung (g)	Alkohol (l)	Org. Si-Verbin- dung (g)	Alkohol (l)			Röntgen- analyse	Teilchen- größe (µm)				
5	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 16,0	Methanol 0,1	Ethylsilicat** 4,0	Methanol 0,2	200 1000	130 20	AM AM + AN	0,10 ~0,20	1,05	1,53 ~1,54	1,35 (200°C) 2,50 (1000°C)	1,30 (200°C) 0,10 (1000°C)
6	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 32,0	Ethanol 0,2	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 8,0	Methanol 0,2	200 1000	110 20	AM AM + AN	0,10 ~0,20	1,08	1,53 ~1,54	1,40 (200°C) 2,10 (1000°C)	-
7	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 128,0	Methanol 0,5	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 8,0	Methanol 0,2	200 1000	110 18	AM AM + AN	0,12 ~0,20	1,10	1,53 ~1,54	2,30 (1000°C)	-
8	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 4,0	Methanol 0,1	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 208	Methanol 1,0	200 1000	120 15	AM AM + AN	0,12 ~0,25	1,08	1,53 ~1,54	2,30 (1000°C)	-
9	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 4,0	Isopropanol 0,1	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 300	Methanol 1,0	200 1000	120 20	AM AM + AN	0,12 ~0,25	1,10	1,53 ~1,54	2,40 (1000°C)	1,10 (300°C) 0,08 (1000°C)
10	Ethylsilicat** 4,0	Methanol 0,1	Si(OC ₂ H ₅) ₄ 208	Methanol 1,0	200 1000	120 20	AM AM + AN	0,15 ~0,25	1,15	1,53 ~1,54	1,60 (200°C) 2,40 (1000°C)	1,60 (200°C) 0,08 (1000°C)

*) In Klammern Calciniertemperatur; Calciniertungsdauer 4 h.

**) Handelsprodukt.

PS 32 47 800

Beispiele 11 bis 18

Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle des ammoniakalischen Methanols ammoniakalisches Isopropanol verwendet wird, und die Zusammensetzung der Lösung wie in Tabelle 2 angegeben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus den gemäß Beispiel 4 durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, daß die erhaltenen Teilchen kugelförmig sind. 5

In Beispiel 11 wird für das Lösungsmittel eine wäßrige Salzsäurelösung einer Konzentration von 20 mmol/l verwendet. Die Lösung wird durch Vermischen von 54 ml dieser Salzsäure mit der Tetraethylsilicat-Lösung unter Rühren während 30 min und Zugabe der Tetrabutyl titanat-Lösung hergestellt. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Ausgangsverbindungen		Eigenschaften der Partikel						Brechungs- index
	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	Wasser (g)	Ti(O - n-C ₄ H ₉) ₄ (g)	Isopropanol (l)	Calciniertempe- ratur (°C)	Spezif. Ober- fläche (m ² /g)	Röntgen- Analyse	Teilchen- größe (µm)	
11	208	7,2	72,0	1,0	200 1000	120 24	AM AM + AN	0,13 ~0,30	1,10 1,56 ~1,57
12	208	9,0	90,0	1,0	200 1000	130 25	AM AM + AN	0,12 ~0,32	1,60 ~1,61
13	208	10,8	108,0	2,0	200 1000	130 30	AM AM + AN	0,10 ~0,25	1,62 ~1,63
14	208	5,4	36,0	1,0	200 1000	110 27	AM AM + AN	0,12 ~0,21	1,49 ~1,51
15	208	3,2	18,0	1,0	200 1000	110 27	AM AM	0,16 ~0,27	1,42 ~1,43
16	208	14,4	25,0	1,0	2000 1000	120 28	AM AM	0,11 ~0,21	1,45 ~1,46
17	208	54	1,8	1,0	200 1000	110 30	AM AM	0,15 ~0,30	1,37 ~1,38
18	208	5,4	54,0	1,5	200 1000	110 10	AM AM + AN	0,21 ~0,32	1,53 ~1,54

PS 32 47 800

Beispiele 19 bis 21

Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle des ammoniakalischen Methanols ammoniakalisches Isopropanol verwendet wird, und die Zusammensetzung der Lösung wie in Tabelle 3 angegeben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Aus den gemäß Beispiel 4 durchgeführten Untersuchung ergibt sich, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Ausgangsverbindungen		Eigenschaften der Partikel							
	Org. Si-Verbindung (g)	Wasser (g)	Ti(O - n-C ₄ H ₉) ₄ (g)	Alkohol (l)	Calciniertem- peratur (°C)	Spezif. Ober- fläche (m ² /g)	Röntgen- analyt.	Teilchen- größe (µm)	Standard- abweichung	Brechungs- index
19	Si(O - n-C ₃ H ₇) ₄ 264	5,4	54,0	iPrOH 0,5	200	120	AM	0,16	1,10	1,53
				MeOH 0,5	1000	10	AM + AN	~0,26	~1,54	
20	Si(O - n-C ₄ H ₉) ₄ 320	5,4	54,0	iPrOH 0,5	200	110	AM	0,20	1,08	1,53
				MeOH 0,5	1000	10	AM + AN	~0,30	~1,54	
21	Ethylsilicat*) 145	5,4	34,0	iPrOH 0,5	200	110	AM	0,12	1,15	1,53
				MeOH 0,5	1000	24	AM + AN	~0,24	~1,54	

*) Handelsprodukt

PS 32 47 800

Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung der ammoniakalischen Alkohollösung wie in Tabelle 4 ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus den gemäß Beispiel 4 durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Ammoniakalische Alkohollösung			Eigenschaften der Partikel				Teilchengröße (μm)	Standardab- weichung	Brechungsindex
	Ammoniak (g)	Wasser (g)	Alkohol (l)	Temperatur der Lösung ($^{\circ}\text{C}$)	Calciniertungs-tem- peratur ($^{\circ}\text{C}$)	Spezif. Ober- fläche (m^2/g)	Röntgen-Analyse			
22	125	375	MeOH 1,25 iPrOH 1,25	20	80 1000	120 18	AM AM + AN	0,24 ~0,40	1,09	1,53 ~1,54
23	125	375	iPrOH 2,5	20	80 1000	110 8	AM AM + AN	0,30 ~0,40	1,06	1,53 ~1,54
24	125	375	EtOH 2,5	20	80 1000	130 15	AM AM + AN	0,30 ~0,40	1,06	1,53 ~1,54
25	125	375	BuOH 2,5	20	80 1000	110 10	AM AM + AN	0,35 ~0,50	1,06	1,53 ~1,54
26	125	375	MeOH 2,5	10	80 1000	110 8	AM AM + AN	0,12 ~0,23	1,11	1,53 ~1,54
27	125	375	MeOH 2,5	30	80 1000	110 10	AM AM + AN	0,10 ~0,20	1,11	1,53 ~1,54
28	100	300	iPrOH 2,5	25	80 1000	120 15	AM AM + AN	0,26 ~0,47	1,08	1,53 ~1,54
29	80	375	iPrOH 2,5	20	80 1000	110 16	AM AM + AN	0,25 ~0,40	1,09	1,53 ~1,54

PS 32 47 800

Beispiele 30 bis 37

Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen in der Lösung wie in Tabelle 5 angegeben geändert wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus den Untersuchungen gemäß Beispiel 4 ergibt sich, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

In Beispiel 35 wird die Lösung 1 h bei 80°C am Rückfluß erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und zur ammoniakalischen Alkohollösung zugegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Ausgangsverbindungen		Eigenschaften der Partikel							
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (g)	Wasser (g)	Org. Metallverbindung (g)	Isopropanol (l)	Calciniertungs-temperatur (°C)	Spez. Ober- fläche (m ² /g)	Röntgen- Analyse	Teilchen- größe (µm)	Standard- abweichung, g	Brechungs- index
30	208	5,4	$\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 42,6	1,0	80 1000	130 20	AM AM + AN	0,13 ~0,30	1,10	1,53 ~1,54
31	208	5,4	$\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ [OC(CH ₃)CHCOCH ₃] ₂ 72,8	1,0	80 1000	120 10	AM AM + AN	0,50 ~0,90	1,10	1,53 ~1,54
32	208	5,4	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 84,6	1,0	80 1000	130 18	AN AM + AN	0,15 ~0,30	1,12	1,53 ~1,54
33	208	5,4	$\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$ 82,6	1,0	80 1000	130 18	AM AM + AN	0,15 ~0,34	1,10	1,53 ~1,54
34	208	1,8	$\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 38,3	0,5	80 1000	110 40	AM AM + AH	0,10 ~0,20	1,05	1,52 ~1,53
35	208	0	$\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 19,1	1,0	80 1000	110 15	AM AM	0,10 ~0,20	1,18	1,45 ~1,46
36	208	3,6	$\text{Ge}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 36,5	1,0	80 1000	115 15	AM AM	0,22 ~0,32	1,05	1,46 ~1,48
37	208	3,6	$\text{Sn}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 25,0	1,0	80 1000	120 16	AM AM	0,20 ~0,30	1,05	1,48 ~1,49

PS 32 47 800

Beispiele 38 bis 43

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen in der Lösung wie in Tabelle 6 angegeben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Bildern ergibt sich, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Ausgangsverbindungen		Eigenschaften der Partikel						
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (g)	Org. Metallverbin- dung (g)	Alkohol (l)	Calciniertem- peratur (°C)	Spezif. Oberfl. (m^2/g)	Röntgenanalyse	Teilchengröße (μm)	Standardab- weichung	Brechungsindex
38	208	NaOC_2H_5 6,8	EtOH 2,0	200 750	11 15	AM AM	0,15 ~0,25	1,10	1,45 ~1,45
39	208	$\text{NaO}-i\text{-C}_3\text{H}_7$ 8,2	$i\text{PrCH}$ 2,0	200 750	125 16	AM AM	0,15 ~0,25	1,15	1,45 ~1,45
40	208	KOCH_3 7,0	MeOH 1,0	200 750	110 16	AM AM	0,15 ~0,25	1,10	1,45 ~1,46
41	208	KOC_2H_5 8,4	MeOH 1,0	200 700	110 13	AM AM	0,15 ~0,30	1,15	1,45 ~1,46
42	208	LiOCH_3 3,8	EtOH 1,2	200 750	115 15	AM AM	0,15 ~0,25	1,10	1,45 ~1,46
43	208	LiOC_2H_5 5,2	EtOH 1,2	200 750	120 16	AM AM	0,15 ~0,25	1,12	1,45 ~1,46

PS 32 47 800

Beispiele 44 bis 52

Die Arbeitsweise des Beispiels 2 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen in der Lösung wie in Tabelle 7 angegeben ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Aus den gemäß Beispiel 2 durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 7

Beispiel Nr.	Ausgangsverbindungen		Alkohol	Eigenschaften der Partikel				Teilchen- größe (μm)	Standard- abweichung	Brechungs- index
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (g)	org. Metallverbindung (g)		Calciniertungs- temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Spezif. Oberfläche (m^2/g)	Röntgen- analyse				
44	208	$\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ 19,9	MeOH 2,0	200 1000	115 25	AM AM	0,10 ~ 0,35	1,20	1,52 ~ 1,53	
45	208	$\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 22,7	EtOH 2,0	200 1000	120 23	AM AM	0,10 ~ 0,35	1,20	1,52 ~ 1,53	
46	208	$\text{Ba}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ 25,5	iPrOH 2,0	200 1000	113 21	AM AM	0,10 ~ 0,35	1,15	1,52 ~ 1,53	
47	208	$\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 8,6	MeOH 1,0	200 700	125 13	AM AM	0,15 ~ 0,35	1,02	1,51 ~ 1,52	
48	208	$\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 11,4	EtOH 1,2	200 700	123 12	AM AM	0,15 ~ 0,35	1,06	1,51 ~ 1,52	
49	208	$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 10,2	MeOH 1,1	200 700	124 10	AM AM	0,15 ~ 0,30	1,03	1,50 ~ 1,51	
50	208	$\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 13,0	EtOH 1,3	200 700	121 11	AM AM	0,15 ~ 0,30	1,09	1,50 ~ 1,51	
51	208	$\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ 15,0	MeOH 1,5	200 700	120 13	AM AM	0,15 ~ 0,35	1,05	1,49 ~ 1,50	
52	208	$\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 17,8	EtOH 2,0	200 700	117 12	AM AM	0,15 ~ 0,35	1,10	1,49 ~ 1,50	

PS 32 47 800

Beispiele 53 bis 60

Die Arbeitsweise des Beispiels 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen in der Lösung wie in Tabelle 8 angegeben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Aus den Beispiel 1 durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind. 5

In jedem der Beispiele 58 bis 60 wird die Lösung mit der in Tabelle 8 angegebenen Zusammensetzung bei 100°C unter Stickstoff als Schutzgas 30 min am Rückfluß erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und verwendet. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 8

Beispiel Nr.	Ausgangsverbindungen		Eigenschaften der Partikel		Eigenschaften der Partikel		
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Wasser	org. Metallverbindung	Alkohol	Calciniertungs- temperatur (°C)	Spez. Ober- fläche (m ² /g)	Röntgen- analyse
	(g)	(g)	(g)	(l)	(°C)	(m ² /g)	(μm)
53	208	3,6	Al(O-i-C ₃ H ₇) ₃ 20,4	iPrOH 1,0 MeOH 0,4	80 1000	120 22	AM AM
54	208	3,6	Al(O-n-C ₄ H ₉)(O-i-C ₃ H ₇) ₂ 21,8	iPrOH 1,0 MeOH 0,4	80 1000	115 19	AM AM
55	208	3,6	Al(O-n-C ₄ H ₉) ₃ 24,6	iPrOH 1,0 MeOH 0,4	80 1000	121 20	AM AM
56	208	4,0	B(OC ₂ H ₅) ₃ 15,1	iPrOH 1,0 MeOH 0,4	80 700	103 18	AM AM
57	208	4,0	Y(O-i-C ₃ H ₇) ₃ 29,6	iPrOH 1,0 MeOH 0,4	80 700	105 18	AM AM
58	208	0	Al(O-i-C ₃ H ₇) ₃ 20,4	iPrOH 1,0	80 1000	109 19	AM AM
59	208	0	Al(O-n-C ₄ H ₉)(O-i-C ₃ H ₇) ₂ 21,8	iPrOH 1,0	80 1000	123 17	AM AM
60	208	0	Al(O-n-C ₄ H ₉) ₃ 24,6	iPrOH 1,0	80 1000	109 14	AM AM

Beispiel 61

In 0,2 l Methanol werden 1,8 g Wasser und 104 g Tetraethylsilicat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) gelöst und unter Rühren während etwa 2 h bei Raumtemperatur hydrolysiert. Die hydrolysierte Lösung wird mit einer Lösung von 17,0 g Tetrabutyltitanat ($\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$) in 1,0 l Isopropanol unter Rühren versetzt. Man erhält eine Lösung (A) von hydrolysiertem Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat.

7,8 g Bariumdiisopentoxid und 104 g Tetraphenylsilicat werden in 1,0 l Methanol gelöst und unter Stickstoff als Schutzgas 30 min bei 90°C am Rückfluß erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung (B) wird mit der Lösung (A) bei Raumtemperatur vermischt; man erhält die Lösung (C).

Ein 10-l-Glasgefäß mit Rührer wird mit 2,5 l Methanol und 500 g wäßrigen Ammoniak (25 Masse-%) beschickt und mit der Lösung (C) unter Rühren im Verlauf von 4 h bei 20°C versetzt. Innerhalb einiger Minuten nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch milchig-weiß. Nach beendeter Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch eine weitere Stunde gerührt, worauf das Lösungsmittel in einem Verdampfer entfernt wird. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet. Man erhält ein milchig-weißes Pulver, das im Rasterelektronenmikroskop aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,12 bis 0,26 µm besteht. Die Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung beträgt 1,06. Die spezifische Oberfläche beträgt 130 m²/g.

In der Röntgenanalyse trifft nur eine flache Absorption bei 2 θ = 25°C als Zentrum auf, die bestätigt, daß das Pulver amorph ist.

Die thermischen Veränderungen und Gewichtsverlust werden durch Differentialthermoanalyse und mit der Thermowaage bestimmt. Bei etwa 100°C treten eine endotherme Reaktion und ein Gewichtsverlust auf, der vermutlich auf Entwässerung zurückzuführen ist. Bei etwa 200 bis etwa 650°C beobachtet man eine exotherme Reaktion und Gewichtsverlust, bei höheren Temperaturen bis zu 1000°C werden keine thermischen Veränderungen oder Gewichtsverlust mehr beobachtet.

Nach 2-stündigem Calcinieren des Pulvers bei 800°C ist die spezifische Oberfläche des Pulvers 17 m²/g, die Dichte beträgt 2,49 g/mol, der Brechungsindex 1,52 bis 1,53. Bei der Röntgenanalyse tritt nur eine flache Absorption auf, die bestätigt, daß das Pulver amorph ist. Der durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmte TiO_2 - sowie der BaO-Gehalt stimmten mit den aus der Mengen der Ausgangsverbindungen berechneten Werten überein. Der TiO_2 -Gehalt des Pulvers beträgt 4,7 mol-% der BaO-Gehalt 2,3 mol-%. Die Ausbeute beträgt 67,0 g (berechnet: 67,9 g), d. h. 98,7% d. Th.

Beispiele 62 bis 69

Die Arbeitsweise des Beispiels 61 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung der Lösungen wie in Tabelle 9 angegeben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Aus den rasterelektronenmikroskopischen Bildern ergibt sich, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

Tabelle 9

Beisp. Nr.	Ausgangsverbindungen		Lösung (B)		org. Metall- verbindung	Lösung (B)	org. Metall- verbindung	Calcinie- rungs- temperatur (°C)	Spez. Ober- fläche (m ² /g)	Rönt- gen- analyse	Dichte (g/ml)	Teilchen- größe (μm)	Standard- abweichung	Brechungs- index
	Lösung (A) Si(OC ₂ H ₅) ₄	Wasser	(g)	(g)										
62	104	1,8			Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	104		200 800	120 15	AM AM	— 2,79	0,15 ~ 0,23	1,05	— 1,54 ~ 1,55
63	104	1,8			Ge(OC ₄ H ₉) ₄ 18,2	104		200 1000	120 16	AM AM	— 2,75	0,10 ~ 0,20	1,10	— 1,51 ~ 1,52
64	104	0			Zr(OC ₄ H ₉) ₄ 19,2	104		200 1000	130 25	AM AM	— 2,90	0,10 ~ 0,25	1,20	— 1,50 ~ 1,51
65	104	1,8			Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	104		200 800	115 14	AM AM	— 2,58	0,15 ~ 0,25	1,10	— 1,50 ~ 1,51
66	104	1,8			Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	104		200 1000	130 40	AM AM	— 2,76	0,14 ~ 0,25	1,15	— 1,51 ~ 1,52
67	104	1,8			B(OC ₂ H ₅) ₃ 6,8	104		200 800	120 15	AM AM	— 2,64	0,15 ~ 0,25	1,10	— 1,49 ~ 1,50
68	104	0			Al(O-s-C ₄ H ₉) ₃ 15,0	104		200 1000	130 45	AM AM	— 2,57	0,10 ~ 0,25	1,25	1,48 ~ 1,49
69	104	0			Mg(OC ₂ H ₅) ₂ 5,7	104		200 800	115 12	AM AM	— 2,55	0,15 ~ 0,25	1,06	1,43 ~ 1,44

Beispiel 70

In einem 10-l-Glasgefäß mit Rührer wird die ammoniakalische Methanollösung von Beispiel 61 zur Bildung von Siliciumdioxid-Keimen unter Rühren im Verlauf von etwa 5 min mit einer Lösung von 4,0 g Tetraethylsilicat in 100 ml Methanol versetzt. Innerhalb 5 min nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch schwach milchig; es wird dann die Lösung (C) des Beispiels 61 im Verlauf von 4 h bei einer Temperatur von 20°C zugesetzt. Dabei fällt das Reaktionsprodukt aus. Das ausgefällte Reaktionsprodukt enthaltende Gemisch wird mit einer Lösung von 104 g Tetraethylsilicat in 0,5 l Methanol unter Rühren im Verlauf von etwa 2 h versetzt. Das Gemisch wird eine weitere Stunde nach Beendigung der Zugabe gerührt, das Lösungsmittel wird dann in einem Verdampfer entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet; man erhält ein milchig-weißes Pulver, das im Rasterelektronenmikroskop aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,17 bis 0,32 µm besteht. Die Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung des Pulvers beträgt 1,05. In der Röntgenanalyse tritt nur eine flache Absorption bei $2\theta = 25^\circ$ als Zentrum auf, die erweist, daß das Pulver amorph ist. Die spezifische Oberfläche beträgt 120 m²/g.

Die thermischen Veränderungen und der Gewichtsverlust, durch Differentialthermoanalyse und mit der Thermowaage bestimmt, entsprechen denen des Beispiels 61.

Nach 4-stündigem Calcinieren bei 800°C beträgt die spezifische Oberfläche des Pulvers 14 m²/g, die Anzahl der Oberflächen-Hydroxylgruppen beträgt 0,25 mmol/g. Die Dichte dieses calcinierten Pulvers ist 2,44 g/ml der Brechungsindex 1,51 bis 1,52.

In der Röntgenanalyse tritt nur eine flache Absorption bei $2\theta = 22^\circ$ als Zentrum auf, die erweist, daß das Pulver amorph ist.

Das Verhältnis von Si, Ti und Ba stimmt gemäß der Röntgenfluoreszenzanalyse mit den aus den Mengen der Ausgangsverbindungen berechneten Werten überein. Auch die Ausbeute entspricht dem aus den Mengen der Ausgangsverbindungen berechneten Wert. Das kugelförmige Produkt ist entsprechend amorph und enthält 31,1 mol-% TiO₂, 1,6 mol-% BaO und 95,3 mol-% SiO₂.

Beispiele 71 bis 78

Die Arbeitsweise des Beispiels 70 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung der Lösungen wie in Tabelle 10 angegeben ist. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder bestätigen, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

Tabelle 10

Beisp. Nr.	Zusammensetzung der Lösungen				Lösung (B)		
	Lösung (A)		org. Metall- verbindung	Alkohol	Si(OC ₂ H ₅) ₄	org. Metall- verbindung	Alkohol
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Was- ser					
	(g)	(g)	(g)	(l)	(g)	(g)	(l)
71	104	1,8	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	MeOH = 0,2 iPrOH = 1,0	104	Sr(OCH ₃) ₂ 7,5	MeOH = 1,0
72	104	1,8	Gd(OC ₄ H ₉) ₃ 18,2	MeOH = 0,2 iPrOH = 1,0	104	Ca(OCH ₃) ₂ 5,1	MeOH = 1,0
73	104	1,8	Zr(OC ₄ H ₉) ₄ 19,2	MeOH = 0,2 iPrOH = 1,0	104	Ba(O-i-C ₃ H ₇) ₂ 15,6	MeOH = 1,0
74	104	1,8	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	MeOH = 0,2 iPrOH = 1,0	104	NaOCH ₃ 2,7	MeOH = 0,5
75	104	1,8	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	MeOH = 0,2 iPrOH = 1,0	104	Al(O-s-C ₄ H ₉) ₃ 15,0	iPrOH = 1,0
76	104	1,8	B(OC ₂ H ₅) ₃ 6,8	MeOH = 0,2 MeOH = 0,5	104	Mg(OC ₂ H ₅) ₂ 5,7	MeOH = 0,7
77	104	0	Al(O-s-C ₄ H ₉) ₃ 15,0	iPrOH = 1,0	104	NaOCH ₃ 2,7	MeOH = 0,5
78	104	0	Mg(OC ₂ H ₅) ₂ 5,7	MeOH = 1,0	104	NaOCH ₃ 2,7	MeOH = 0,5

Beisp. Nr.	Eigenschaften der Partikel						
	Calcinierungs- temperatur (°C)	Spez. Oberfläche (m ² /g)	Röntgen- analyse	Dichte (g/ml)	Teilchen- größe (µm)	Standard- abweichung	Brechungs- index
5							
71	200	115	AM	—	0,20 ~ 0,30	1,04	—
	800	14	AM	2,78			1,54 ~ 1,55
10	200	115	AM	—	0,15 ~ 0,27	1,07	—
	1000	15	AM	2,74			1,51 ~ 1,52
73	200	120	AM	—	0,18 ~ 0,30	1,15	—
	1000	20	AM	2,88			1,50 ~ 1,51
15	200	111	AM	—	0,20 ~ 0,30	1,05	—
	700	12	AM	2,55			1,51 ~ 1,52
75	200	123	AM	—	0,20 ~ 0,30	1,11	—
	1000	31	AM	2,75			1,51 ~ 1,52
20	200	115	AM	—	0,30 ~ 0,40	1,06	—
	1000	15	AM + a + qu	2,60			1,49 ~ 1,50
25	200	123	AM	—	0,15 ~ 0,30	1,15	—
	1000	31	AM	2,54			1,48 ~ 1,49
78	200	108	AM	—	0,20 ~ 0,30	1,04	—
	700	12	AM	2,51			1,43 ~ 1,44
30							

Vergleichsbeispiel 1

Durch Lösen von 200 g Tetraethylsilicat gemäß Beispiel 1 in 2 l Methanol werden eine Lösung (A) und durch Lösen von 54,0 g Tetrabutyltitanat gemäß Beispiel 4 in 1,2 l Methanol eine Lösung (B) hergestellt, wobei das Reaktionsgefäß und die ammoniakalische Methanolösung des Beispiels 1 verwendet werden.

Die Lösungen (A) und (B) werden gleichzeitig zu dieser ammoniakalischen Methanolösung aus verschiedenen Tropfvorrichtungen im Verlauf von 2 h unter Rühren zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur 20°C beträgt. Innerhalb einiger Minuten nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch milchig-weiß. Nach beendeter Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch gerührt, worauf das Lösungsmittel in einem Verdampfer entfernt wird. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet. Man erhält ein milchig-weißes Pulver, das nach der Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop aus Teilchen eine Größe von 0,01 bis 0,03 µm besteht, wobei diese ultrafeinen Teilchen mit undefinierter Form Agglomerate bilden.

Beispiele 79 und 83

Die Arbeitsweise des Beispiels 70 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die in Tabelle 11 angegebenen Lösungen verwendet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Es wurde festgestellt, daß alle erhaltenen Teilchen kugelförmig sind.

Tabelle 11

Beispiel Nr.	Zusammensetzung der Lösungen			Lösung (B) Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	org. Metall- verbindung (g)	Calcinie- rungstem- peratur (°C)	Eigenschaften der Partikel			Dichte (g/ml)	Teilchen- größe (μm)	Standard- abweichung
	Lösung (A) Si(OC ₂ H ₅) ₄ (g)	Wasser (g)	org. Metall- verbindung (g)				Spez. Ober- fläche (m ² /g)	Röntgen- analyse				
79	104	1,8	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	104	Sr(OCH ₃) ₂ = 5,0 NaOCH ₃ = 1,0	200 800	120 21	AM AM	— 2,60	— —	0,16 ~ 0,24 0,11 ~ 0,23	1,04 1,11
80	104	1,8	Ge(OC ₄ H ₉) ₄ 18,2	104	Ca(OCH ₃) ₂ = 4,0 Al(O-s-C ₄ H ₉) = 1,0	200 700	115 20	AM AM	— 2,70	— —	— —	— —
81	104	1,8	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	104	NaOCH ₃ = 2,0 Al(O-s-C ₄ H ₉) = 0,5	200 700	115 12	AM AM	— 2,49	— —	0,18 ~ 0,27 0,10 ~ 0,23	11,0 1,11
82	104	1,8	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 17,0	104	Al(O-s-C ₄ H ₉) ₃ = 2,5 Sr(OCH ₃) = 7,5	200 700	126 40	AM AM	— 2,55	— —	— —	— —
83	104	0	Al(O-s-C ₄ H ₉) ₃ 15,0	104	NaOCH ₃ = 1,0 Ca(OCH ₃) ₂ = 1,0	200 700	120 45	AM AM	— 2,58	— —	0,10 ~ 0,30 —	1,30 —

Beispiel 84

In 1,2 l Methanol werden 4,0 g 0,1-%ige Salzsäure und 158 g Tetraethylsilicat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ gelöst. Die Lösung wird etwa 2 h unter Rühren bei Raumtemperatur hydrolysiert und dann unter Rühren mit einer Lösung von 40,9 g Tetrabutyltitanat $\text{Ti}(\text{O}-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ in 0,5 l Isopropanol versetzt.

Ein 10-l-Glasgefäß mit Rührer wird mit 2,5 l Methanol und 500 g wäßrigem Ammoniak (25 Gew.-Masse-%) beschickt und zur Bildung von Siliciumdioxid-Keimen unter Rühren im Verlauf von etwa 5 min mit einer Lösung von 4,0 g Tetraethylsilicat in 100 ml Methanol versetzt. 5 min nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch schwach milchig; es wird dann unter Rühren bei 20°C im Verlauf von etwa 1 h zur Ausfällung des Reaktionsprodukts mit der Lösung von hydrolysiertem Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat versetzt. Dieses das ausgefällte Reaktionsprodukt enthaltende flüssige Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren im Verlauf von 2 h mit einer Lösung von 128 g Tetraethylsilicat in 0,5 l Methanol versetzt. Das Gemisch wird 1 h nach beendeter Zugabe gerührt, dann wird das Lösungsmittel in einem Verdampfer entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 80°C getrocknet. Man erhält ein milchig-weißes Pulver.

Dieses Pulver wird 4 h bei 900°C calciniert und in einer Mälvorrichtung dispergiert. Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder dieses Pulvers zeigen, daß die Teilchen kugelförmig sind und die Teilchengröße im Bereich von 0,10 bis 0,20 µm liegt, wobei die mittlere Teilchengröße 0,13 µm ist, und die Standardabweichung der Teilchengröße 1,08 beträgt. Die spezifische Oberfläche beträgt 20 m²/g.

Die erhaltenen Teilchen werden mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oberflächenbehandelt. Dazu wird γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan in einer Menge von 8 Gew.-% zugegeben, worauf das Gemisch 2 h in Wasser/Methanol am Rückfluß erhitzt wird. Das Lösungsmittel wird dann in einem Verdampfer entfernt; der Rückstand wird unter vermindertem Druck getrocknet.

Herstellung eines Kompositharzes:

Durch Vermischen von 10 g oberflächenbehandelten Teilchen, 3,6 g des oben angegebenen Vinylmonomeren-Gemisches 1,2 Masse-%, bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-4-methylanilin und 0,02 Masse-%, bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch, 2,5-Di-t-butyl-4-methylphenol wird eine Paste hergestellt (Paste (A)).

Durch Vermischen von 10 g oberflächenbehandelten Teilchen, 3,6 g eines Vinylmonomeren-Gemisches, das 60 Masse-% 2,2-Di[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyphenyl)]-propan und 40 Masse-% Triethylenglycoldimethacrylat enthält, 2 Masse-%, bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch, Benzoylperoxid und 0,1 Masse-%, bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch, 2,5-Di-t-butyl-4-methylphenol wird eine Paste hergestellt (Paste (B)).

Gleiche Mengen der Pasten (A) und (B) werden vermischt und 30 s bei Raumtemperatur verknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes werden bestimmt: Die Druckfestigkeit beträgt 3800 kg/cm², die Biegefestigkeit 810 kg/cm², die Oberflächenrauigkeit 0,4 µm und die Abrichttiefe 4,0 µm.

Beispiele 85 bis 89

Die Pasten (A) und (B) werden gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 84 hergestellt mit dem Unterschied, daß als Vinylmonomeren-Gemisch das in Tabelle 12 angegeben eingesetzt und N,N-Dimethyl-p-toluidin anstelle von N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-4-methylanilin verwendet wird. Gleiche Mengen beider Pasten werden vermischt und 30 s bei Raumtemperatur zur Polymerisation verknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12

Beisp. Nr.	Vinylmonomeren- Gemisch ¹⁾	Menge der Partikel im Komposit-Harz (Masse-%)	Eigenschaften des Kompositharzes Druck- festigkeit (kg/cm ²)	Biege- festigkeit (kg/cm ²)	Abrieb- tiefe (µm)	Ober- flächen- rauigkeit (µm)	Ober- flächen- härte	5
85	Bis-GMA (70) TEGDMA (30)	73,5	3670	800	4,5	0,4	65	10
86	Bis-GMA (42) TEGDMA (18) TMPT (30)	73,5	4100	880	4,0	0,4	67	
87	TMM-3M (50) TMM-4M (50)	72,0	4200	950	4,0	0,4	68	15
88	Bis-GMA (42) TEGDMA (18) TMM-3M (15) TMM-4M (15)	71,0	3820	900	3,5	0,3	67	
89	Bis-GMA (50) U-4HMA (40) MMA (10)	72,5	4040	960	4,1	0,4	67	20

¹⁾ Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf die Menge (Masse-%)

Beispiele 90 bis 94

In 0,2 l Methanol werden 1,8 g 0,5%ige Salzsäure und 104 g Tetraethylsilicat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ gelöst und unter Rühren während etwa 1 h bei Raumtemperatur hydrolysiert. Diese hydrolysierte Lösung wird mit einer Lösung von 17,0 g Tetrabutyltitanat $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ in 1,0 l Isopropanol unter Rühren versetzt. Man erhält eine Lösung (A) von hydrolysiertem Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat.

7,8 Barium-diisopentoxid, 104 g Tetraphenylsilicat und 0,2 g Aluminium-tri-s-butoxid werden in 1,0 l Methanol gelöst und 30 min in einer Stickstoffatmosphäre bei 90°C am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Lösung (B), die bei Raumtemperatur mit der Lösung (A) vermischt wird; man erhält die Lösung (C).

In einem 10-l-Glasgefäß mit Rührer wird zu 2,5 l Methanol und 500 g wäßrigem Ammoniak (25 Masse-%ig) die Lösung (C) unter Rühren im Verlauf von etwa 4 h zugegeben; die Temperatur des Gemisches beträgt 23°C. Nach einigen Minuten nach Beginn der Zugabe wird das flüssige Reaktionsgemisch milchig-weiß. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch eine weitere Stunde gerührt, dann wird das Lösungsmittel in einem Verdampfer entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 60°C zu einem milchig-weißen Pulver getrocknet; es enthält SiO_2 , TiO_2 und BaO als Hauptbestandteile.

Das Pulver wird bei 700°C 4 h calciniert und anschließend in einer Mahlvorrichtung zerkleinert.

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder des erhaltenen Pulvers zeigen, daß es aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,12 bis 0,26 µm besteht, wobei die Standardabweichung der Teilchengröße 1,06 beträgt. Die spezifische Oberfläche ist 30 m²/g.

Bei der Röntgenanalyse tritt nur eine flache Absorption bei $2\theta = 25^\circ$ als Zentrum auf, die bestätigt, daß das Pulver amorph ist.

Die Teilchen werden mit γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 84 oberflächenbehandelt.

Herstellung eines Kompositharzes

Die Pasten (A) und (B) werden wie in Beispiel 84 beschrieben hergestellt mit dem Unterschied, daß die oben beschriebenen oberflächenbehandelten Teilchen, ein Vinylmonomeren-Gemisch wie in Tabelle 13 angegeben und 2,5 Masse-% Lauroylperoxid verwendet werden. Gleiche Mengen der beiden Pasten werden vermischt und zur Polymerisation 1 min bei Raumtemperatur verknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13

Beisp. Nr.	Monomeren- Gemisch ¹⁾	Menge der Partikel im Kompositharz (Masse-%)	Eigenschaften des Kompositharzes Druck- festigkeit (kg/cm ²)	Biege- festigkeit (kg/cm ²)	Abrieb- tiefe (µm)	Ober- flächen- rauigkeit (µm)	Ober- flächen- härte
5							
10	90 Bis-GMA (60) TEGDMA (40)	70,5	3570	1010	5,0	0,4	63
	91 Bis-GMA (54) DEGDMA (36) TMPT (10)	69,5	3710	820	4,0	0,4	65
15	92 TMM-3M (30) TMM-4M (70)	69,0	4010	910	4,5	0,4	64
	93 Bis-GMA (42) TEGDMA (18) TMPT (15) TMM-4M (15)	70,4	3830	970	4,0	0,5	64
20	94 Bis-MPP (50) U-4HMA (40) MMA (10)	72,1	3920	830	4,0	0,3	65

¹⁾ Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf die Menge (Masse-%)

Beispiele 95 bis 99

In 0,2 l Isopropanol werden 52 g Tetraethylsilicat gemäß Beispiel 1 und 15,6 g Zirkoniumtetrabutoxid $Zr(OC_4H_9)_4$ gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre 30 min bei 100°C am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Lösung (A). 52 g Tetraethylsilicat und 6,1 g Strontium-dimethoxid werden in 0,2 l l Methanol gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre 30 min bei 80°C am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine Lösung (B). Die Lösungen (A) und (B) werden zur Lösung (C) vermischt.

In einem 10-l-Glasgefäß mit Rührer werden 2,4 l Methanol und 500 g Ammoniaklösung (25 Masse-%ig) mit der Lösung (C) unter Rühren im Verlauf von etwa 4 h versetzt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit 20°C ist. Das flüssige, das ausgefallte Reaktionsprodukt enthaltende Reaktionsgemisch wird mit einer Lösung von 50 g Tetraethylsilicat in 0,5 l Methanol im Verlauf von etwa 2 h versetzt, dann nach beendeter Zugabe eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird danach in einem Verdampfer entfernt; der Rückstand wird unter vermindertem Druck zu einem milchig-weißen Pulver getrocknet.

Nach 3-stündigem Calcinieren bei 900°C wird das milchig weiße Pulver in einer Mahlvorrichtung zerkleinert; man erhält Teilchen, die Siliciumdioxid, Zirkoniumoxid und Strontiumoxid als Hauptbestandteile enthalten.

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder des Pulvers zeigen, daß es aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,10 bis 0,25 µm besteht, wobei die mittlere Teilchengröße 0,17 µm ist. Die Standardabweichung der Teilchengröße beträgt 1,25. Die spezifische Oberfläche ist 26 m²/g.

Die erhaltenen Teilchen werden mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan gemäß Beispiel 84 oberflächenbehandelt.

Herstellung eines Kompositharzes:

Die Pasten (A) und (B) werden gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 84 hergestellt mit dem Unterschied, daß das in Tabelle 14 angegebene Vinylmonomeren-Gemisch, 1,5 Masse-% Benzoylperoxid und Hydrochinonmonomethylether als Polymerisationsinhibitor verwendet werden. Die Pasten werden in gleichen Mengen vermischt und zur Polymerisation 30 s bei Raumtemperatur geknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14

Beisp. Nr.	Vinylmonomeren- Gemisch ¹⁾	Menge der Partikel im Kompositharz (Masse-%)	Eigenschaften des Kompositharzes Druck- festigkeit (kg/cm ²)	Biege- festigkeit (kg/cm ²)	Abrieb- tiefe (µm)	Ober- flächen- rauigkeit (µm)	Ober- flächen- härte	5
95	Bis-GMA (80) DEGDMA (20)	68,5	3520	830	5,5	0,5	60	10
96	Bis-MPP (60) TEGDMA (10) TMPT (30)	71,0	3730	815	4,5	0,4	62	
97	TMM-3M (40) TMM-4M (60)	70,0	4010	830	6,0	0,5	61	15
98	Bis-GMA (50) TEGDMA (20) TMPT (10)	69,3	3870	910	5,5	0,4	60	
99	TMM-4M (20) Bis-GMA (60) TEGDMA (30) TMPT (10)	70,0	3650	880	4,5	0,4	62	20

¹⁾ Die in Klammern angegebenen Werten beziehen sich auf die Menge (Masse-%)

Beispiele 100 bis 104

In 1,2 l Methanol werden 4,0 g 0,1%ige Salzsäure und 158 g Tetraethylsilicat gemäß Beispiel 1 gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren etwa 1 h hydrolysiert. Diese hydrolysierte Lösung wird zu einer Lösung von 40 g Tetrabutyltitanat in 0,5 l Isopropanol unter Rühren zugegeben. Man erhält eine Lösung (A) von hydrolysiertem Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat.

0,2 g Natriummethylat werden in 0,5 l Methanol zu einer Lösung (B) gelöst. Die Lösung (A) wird mit der Lösung (B) bei Raumtemperatur zur Lösung (C) vermischt.

In einem 10-l-Glasgefäß mit Rührer werden 2,5 l Methanol und 500 g wäßrige Ammoniaklösung (25 Masse-%ig) mit einer Lösung von 5,0 g Tetraethylsilicat in 100 ml Methanol im Verlauf von 10 min versetzt; dann wird die Lösung (C) unter Rühren im Verlauf von etwa 6 h zur Ausfällung des Reaktionsproduktes zugegeben, wobei die Temperatur des flüssigen Reaktionsgemisches 20°C ist. Das flüssige, das ausgefällte Reaktionsprodukt enthaltende Reaktionsgemisch wird dann mit einer Lösung von 128 g Tetraethylsilicat und 0,5 g Natriummethylat in 0,5 l Methanol im Verlauf von etwa 3 h versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch eine weitere Stunde gerührt; das Lösungsmittel wird dann in einem Verdampfer entfernt. Der Niederschlag wird unter vermindertem Druck bei 100°C zu einem milchig-weißen Pulver getrocknet.

Nach 1-stündigem Calcinieren bei 1000°C wird das erhaltene milchig-weiße Pulver in einer Mahlvorrichtung zerkleinert; man erhält ein Pulver, das Siliciumdioxid, Titanoxid und Natriumoxid als Hauptbestandteile enthält.

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder dieses Pulvers zeigen, daß es aus kugelförmigen Teilchen einer Größe von 0,20 bis 0,40 µm besteht, wobei die mittlere Teilchengröße 0,28 µm ist. Die Standardabweichung der Teilchengröße beträgt 1,25, die spezifische Oberfläche 15 m²/g.

Diese Teilchen werden mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, wie in Beispiel 84 beschrieben, oberflächenbehandelt.

Herstellung eines Kompositharzes

Die Pasten (A) und (B) werden wie in Beispiel 84 beschrieben hergestellt mit dem Unterschied, daß das in Tabelle 15 angegebene Vinylmonomeren-Gemisch und 1,5 Masse-% N,N-Dimethyl-p-toluidin als tertiäres Amin verwendet werden. Gleiche Mengen der beiden Pasten werden vermischt und zur Polymerisation 30 s bei Raumtemperatur geknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15

5	Beisp. Nr.	Vinylmonomeren- Gemisch ¹⁾		Menge der Partikel im Kompositharz (Masse-%)	Eigenschaften des Kompositharzes			Ober- flächen- rauigkeit (µm)	Ober- flächen- härte
					Druck- festigkeit (kg/cm ²)	Biege- festigkeit (kg/cm ²)	Abrieb- tiefe (µm)		
10	100	Bis-GMA	(80)	74,0	3550	810	5,5	0,6	64
		NPG	(20)						
	101	Bis-GMA	(50)	74,0	3860	850	6,0	0,7	63
		TEGDMA	(40)						
15	102	TMPT	(10)	74,5	4080	840	6,0	0,4	63
		TMM-4M	(30)						
	103	Bis-GMA	(40)	74,5	3960	890	4,5	0,4	62
		TEGDMA	(20)						
20		TMM-3M	(20)						
		TMM-4M	(20)						
	104	Bis-GMA	(40)	75,0	3950	960	5,0	0,5	64
		U-4TMA	(40)						
		TEGDMA	(20)						

¹⁾ Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf die Menge (Masse-%)

Beispiel 105

Die in Beispiel 84 erhaltenen, oberflächenbehandelte Teilchen werden mit einem Vinylmonomeren-Gemisch, das 60 Masse-% 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyphenyl)]-propan und 40 Masse-% Triethylenglycoldimethacrylat enthält, 0,5 Masse-Teilen Azobisisobutyronitril je 100 Masse-Teile des Vinylmonomeren-Gemisches und 15 Masse-Teilen Ethanol je 100 Masse-Teile Vinylmonomeren-Gemisch vermischt. Das Gemisch wird genügend lang geknetet, um eine Paste zu erhalten, die unter vermindertem Druck stehengelassen wird, um Luftblasen und Ethanol zu entfernen. Danach werden in die Paste 78,0 Masse-% Teilchen als Füllstoff zugegeben. Die Paste wird dann bei einem Stickstoffdruck von 5 kg/cm² und einer Polymerisationstemperatur von 120°C 1 h polymerisiert. Das erhaltene Polymerisat wird in einem Mörser auf eine Teilchengröße unter 6 mm pulverisiert, dann in einer Mühle 1 h zerkleinert. Man erhält ein Pulver, das durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,063 mm hindurchgeht.

Die Dichte des Pulvers, das als Kompositharz-Füllstoff vorgesehen ist, beträgt 2,21 g/ml, die Oberflächenhärte 72.

Herstellung eines Kompositharzes

10 g eines Füllstoffgemisches, das 50 Masse-% des oben hergestellten Füllstoffes und 50 Masse-% der in Beispiel 84 verwendeten Teilchen enthält, werden mit 3,2 g eines Vinylmonomeren-Gemisches aus 60 Masse-% Bis-GMA und 40 Masse-% TEGDMA und 2,0 Masse-% Benzoylperoxid bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch, und 0,1 Masse-% 2,5-Di-t-butyl-4-methylphenol, bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch, zu einer Paste (B) vermischt.

Durch Vermischen von 10 g des oben angegebenen Füllstoffgemisches mit 3,2 g des erwähnten Vinylmonomeren-Gemisches, 1,2 Masse-% N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-4-methylanilin, bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch und 0,02 Masse-% 2,5-Di-t-butyl-4-methylphenol, bezogen auf das Vinylmonomeren-Gemisch, wird eine Paste (A) hergestellt.

Gleiche Mengen der Pasten (A) und (B) werden vermischt und 30 s zur Polymerisation bei Raumtemperatur geknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes werden bestimmt: Die Druckfestigkeit beträgt 3710 kg/cm², die Biegefestigkeit 890 kg/cm², die Oberflächenrauigkeit 0,5 µm, die Oberflächenhärte 62 und die Abriebtiefe 5,5 µm.

Beispiele 106 bis 110

Die Pasten (A) und (B) werden gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 105 hergestellt mit dem Unterschied, daß ein Füllstoffgemisch und ein Vinylmonomeren-Gemisch wie in Tabelle 16 angegeben verwendet werden. Gleiche Mengen der beiden Pasten werden vermischt und 30 s zur Polymerisation bei Raumtemperatur geknetet. Die Eigenschaften der erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16

Bei- spiel Nr.	Menge der Partikel im Kompo- sitharz (Masse-%)	Vinyl- mono- meren- Gemisch von Bei- spiel	Füllstoffgemisch (Masse-%)		Eigenschaften des Kompositharzes				
			Produkt von Bei- spiel 84	Produkt von Bei- spiel 106	Druck- festigkeit (kg/cm ²)	Biege- festigkeit (kg/cm ²)	Abrieb- tiefe (µm)	Ober- flächen- rauhigkeit (µm)	Ober- flächen- härte
106	75,0	85	0	100	3100	810	7,0	0,6	60
107	84,5	86	30	70	3310	900	5,5	0,5	61
108	77,8	87	50	50	3900	1010	4,5	0,5	63
109	77,0	88	60	40	3820	890	5,0	0,5	63
110	75,0	89	80	20	4050	750	4,0	0,4	63

Beispiele 111 bis 115

Die oberflächenbehandelten Teilchen des Beispiels 103 werden mit dem Vinylmonomeren-Gemisch des Beispiels 87, 0,2 Masse-Teilen Lauroylperoxid je 100 Masse-Teile Vinylmonomeren-Gemisch und 10 Masse-Teilen Ethanol je 100 Masse-Teile Vinylmonomeren-Gemisch vermischt und genügend lange geknetet, daß man eine Paste erhält. Die Paste wird unter vermindertem Druck zur Entfernung von Luftblasen und Ethanol stehen gelassen. Danach werden in die Paste 76 Masse-% Teilchen eingebracht. Die Paste wird unter einem Argondruck von 3 kg/cm² bei einer Polymerisationstemperatur von 90°C 1 h polymerisiert. Das erhaltene Polymerisat wird in einer Kugelmühle 5 h pulverisiert. Das pulverisierte Polymerisat wird dann in einer Mühle 1 h weiter gemahlen wonach das erhaltene Pulver durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,037 mm hindurchgeht.

Die Dichte des als Füllstoff für ein Kompositharz vorgesehenen Pulvers beträgt 2,40 g/ml, die Oberflächenhärte 65.

Herstellung eines Kompositharzes

Die Pasten (A) und (B) werden wie in Beispiel 105 beschrieben hergestellt mit dem Unterschied, daß ein Füllstoffgemisch und ein Vinylmonomeren-Gemisch wie in Tabelle 17 angegeben verwendet werden. Gleiche Mengen der Pasten werden vermischt und 30 s bei Raumtemperatur zur Polymerisation geknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17

Bei- spiel Nr.	Füllstoff im Kompo- sitharz- (Masse-%)	Vinyl- mono- meren- Gemisch von Bei- spiel	Zusammensetzung des Füllstoffs (Masse-%)		Eigenschaften des Kompositharzes				
			Produkt von Bei- spiel 90	Produkt von Bei- spiel 100	Druck- festigkeit (kg/cm ²)	Biege- festigkeit (kg/cm ²)	Abrieb- tiefe (µm)	Ober- flächen- rauhigkeit (µm)	Ober- flächen- härte
111	74,5	90	0	100	3040	890	6,0	0,5	60
112	83,0	91	30	70	3820	750	7,0	0,6	60
113	75,8	92	50	50	3800	840	5,5	0,5	62
114	75,0	93	60	40	3700	850	5,0	0,4	62
115	73,0	94	80	20	3800	840	5,0	0,5	63

Beispiele 116 bis 120

Die oberflächenbehandelten Teilchen des Beispiels 86 werden mit dem Vinylmonomeren-Gemisch des Beispiels 80, 1,0 Masse-Teilen Methylethylketonperoxid je 100 Masse-Teile Vinylmonomeren-Gemisch und 20 Masse-Teilen Ethanol je 100 Masse-Teile Vinylmonomeren-Gemisch vermischt und so lange geknetet, daß eine Paste entsteht. Die Paste wird unter vermindertem Druck zur Entfernung der Luftblasen und des Ethanols stehengelassen. Danach werden 80 Masse-% Teilchen in die Paste eingebracht, die dann unter einem Stickstoffdruck von 2 kg/cm² bei einer Polymerisationstemperatur von 120°C 4 h polymerisiert wird. Das erhaltene Polymerisat wird in einer Kugelmühle 5 oder 6 h pulverisiert und dann in einer Mühle 1 h weiter gemahlen. Man erhält ein Pulver, das durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,074 mm hindurchgeht.

Die Dichte des als Füllstoffes für ein Kompositharz vorgesehenen Pulvers beträgt 2,51 g/ml, die Oberflächen-

härte 75.

Herstellung eines Kompositharzes

- 5 Die Pasten (A) und (B) werden wie in Beispiel 90 beschrieben hergestellt mit dem Unterschied, daß ein Füllstoffgemisch und ein Vinylmonomeren-Gemisch wie in Tabelle 18 angegeben verwendet werden. Gleiche Mengen der beiden Pasten werden vermischt und zur Polymerisation 30 s bei Raumtemperatur geknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18

15	Beispiel Nr.	Füllstoff im Kompositharz- (Masse-%)	Vinylmonomeren-Gemisch von Beispiel	Zusammensetzung des Füllstoffs (Masse-%)		Eigenschaften des Kompositharzes				
				Produkt von Beispiel 90	Produkt von Beispiel 100	Druckfestigkeit (kg/cm ²)	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Abriebtiefe (µm)	Oberflächenrauigkeit (µm)	Oberflächenhärte
20										
	116	73,0	95	0	100	3000	910	5,5	0,7	59
	117	80,5	96	30	70	3520	880	4,5	0,7	60
25	118	75,5	97	50	50	3700	750	5,0	0,6	62
	119	75,0	98	60	40	3520	900	5,0	0,4	62
	120	72,0	99	80	20	3550	880	8,0	0,9	64

Beispiele 121 bis 125

- 30 Die oberflächenbehandelten Teilchen des Beispiels 102 werden mit dem Vinylmonomeren-Gemisch des Beispiels 85 und 0,1 Masse-Teilen Benzoylperoxid vermischt und so lange geknetet, daß man eine Paste erhält. Die Paste wird zur Entfernung der Luftblasen unter vermindertem Druck stehengelassen. Dann werden 35 65,0 Masse-% Teilchen in die Paste eingebracht, die dann auch unter einem Stückstoffdruck von 5 kg/cm² bei einer Polymerisationsdauer von 90°C 4 h polymerisiert wird. Das Polymerisat wird in einer Schwingmühle 1 h pulverisiert und dann in einer Mühle 1 h weiter gemahlen. Man erhält ein Pulver, das durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,063 mm hindurchgeht.

- 40 Die Dichte des als Füllstoff für ein Kompositharz vorgesehenen Pulvers beträgt 2,01 g/ml, die Oberflächenhärte 70.

Herstellung eines Kompositharzes

- 45 Die Pasten (A) und (B) werden wie in Beispiel 100 beschrieben hergestellt mit dem Unterschied, daß ein Füllstoff-Gemisch und ein Vinylmonomeren-Gemisch wie in Tabelle 19 angegeben verwendet werden. Gleiche Mengen der beiden Pasten werden vermischt und 1 min bei Raumtemperatur zur Polymerisation geknetet. Die Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 19

55	Beispiel Nr.	Füllstoff im Kompositharz- (Masse-%)	Vinylmonomeren-Gemisch von Beispiel	Zusammensetzung des Füllstoffs (Masse-%)		Eigenschaften des Kompositharzes				
				Produkt von Beispiel 90	Produkt von Beispiel 100	Druckfestigkeit (kg/cm ²)	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Abriebtiefe (µm)	Oberflächenrauigkeit (µm)	Oberflächenhärte
60										
	121	76,5	100	0	100	2900	940	8,0	0,6	60
	122	85,0	101	30	70	3550	900	7,0	0,5	60
	123	78,2	102	50	50	3800	880	6,0	0,4	62
65	124	77,5	103	60	40	3500	890	5,0	0,5	62
	125	75,5	104	80	20	3800	750	5,0	0,6	62

Vergleichsbeispiel 2

Quarzpulver (handelsübliches Material; Teilchengrößenbereich 1–30 µm; mittlere Teilchengröße 9,7 µm; spez. Oberfläche 1,8 m²/g; amorph) wurde mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oberflächenbehandelt. Die Silanverbindung wurde in einer Menge von 1,0 Masse-%, bezogen auf die Masse des Quarzpulvers, eingesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde in Wasser-Ethanol als Lösungsmittel 2 h bei 80°C am Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel wurde anschließend abgedampft; der erhaltene Rückstand wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Anschließend wurde aus 10 g des oberflächenbehandelten Quarzpulvers und 3,2 g eines Vinylmonomeren-Gemisches unter Zusatz von 2,0 Masse-% Benzoylperoxid und 0,1 Masse-% 2,5-Di-t-butyl-4-methylphenol, jeweils bezogen auf die Masse des Vinylmonomeren-Gemisches, eine Paste hergestellt.

Das Vinylmonomeren-Gemisch bestand aus 60 Masse-% Bis-GMA und 40 Masse-% TEGDMA.

Die erhaltene Paste ist im folgenden als Paste A bezeichnet.

Unabhängig davon wurde aus 10 g des oberflächenbehandelten Quarzpulvers und 3,2 g des oben erwähnten Vinylmonomeren-Gemisches, unter Zusatz von 1,2 Masse-% N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-4-methylanilin und 0,02 Masse-% 2,5-Di-t-butyl-4-methylphenol, jeweils bezogen auf die Masse des Vinylmonomeren-Gemisches, eine Paste hergestellt, die im folgenden als Paste B bezeichnet ist.

Gleiche Mengen der Pasten A und B wurden dann 30 s bei Raumtemperatur miteinander verknetet, worauf die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Kompositharzes ermittelt wurden. Das gehärtete Kompositharz besaß gute Transparenz.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 3

Siliciumdioxid (handelsübliches Produkt, Aerosil 130; Teilchengrößenbereich 10 bis 40 nm, mittlere Teilchengröße 20 nm; spez. Oberfläche 110 m²/g) wurde mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oberflächenbehandelt. Die Oberflächenbehandlung wurde in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 2 durchgeführt mit dem Unterschied, daß das γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan dem Siliciumdioxid in einer Menge von dem Siliciumdioxid in einer Menge von 35 Masse-%, bezogen auf die Masse des Siliciumdioxids, zugesetzt wurde.

Dann wurden in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 2 Pasten A und B hergestellt mit dem Unterschied, daß die Menge des eingesetzten Vinylmonomeren-Gemisches 15 g betrug. In jeder Paste betrug der Anteil des oberflächenbehandelten Siliciumdioxids 40%; die Viskosität der Pasten war für die Verarbeitung geeignet.

Gleiche Mengen der Pasten A und B wurden dann 30 s bei Raumtemperatur miteinander verknetet, worauf die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Kompositharzes ermittelt wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefaßt. Das gehärtete Kompositharz besaß gute Transparenz.

Vergleichsbeispiel 4

Dieser Vergleichsversuch entspricht Beispiel 1 von JP 54 152/1979 A.

324 g wäßriges Kieselsäuresol (handelsübliches Produkt) mit einem SiO₂-Gehalt von 20%, einem Natriumoxidgehalt von weniger als 0,04% und einem Kolloidpartikeldurchmesser von 10–20 µm wurden mit 120 g eines wäßrigen Kieselsäuresols (handelsübliches Produkt) mit einem SiO₂-Gehalt von 30%, einem Natriumoxidgehalt von weniger als 0,6% und einem Kolloidpartikeldurchmesser von 10 bis 20 µm unter Rühren gemischt. Das Gemisch wurde anschließend während etwa 3 h unter kräftigem Rühren allmählich mit 185 g einer wäßrigen Aluminiumchloridlösung versetzt (Aluminiumgehalt 18,7%, berechnet als Al₂O₃).

Nach der Zugabe wurde das erhaltene Gemisch weitere 3 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt und anschließend mit 24 g einer 10-%igen wäßrigen Ammoniaklösung und 10,6 g Wasser versetzt. Der pH-Wert des resultierenden Reaktionsgemisches war 3,3. Das Reaktionsgemisch nahm eine milchig-weiße Farbe und geleeartige Konsistenz an. Nach Eintrocknen an Luft bei 100°C wurde ein weißes Pulver erhalten.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung dieses Pulvers ergab, daß es sich dabei um eine agglomerierte Masse von Partikeln mit einem Partikeldurchmesser von einigen 10 µm handelte.

Das Pulver wurde in einem Achatmörser zerkleinert, wobei unregelmäßig geformte Agglomeratpartikel mit einer Größe von einigen 10 µm erhalten wurden. Das pulverisierte Produkt wurde dann 2 h bei 800°C calciniert. Das calcinierte Produkt wurde dann auch wie im Vergleichsbeispiel 2 mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan behandelt, wobei abweichend davon 5 Masse-Teile der Silanverbindung auf 100 Masse-Teile des calcinierten Füllstoffs eingesetzt wurden.

Das Kompositharz wurde dann wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt. Die Eigenschaften sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Beispiel 126

In gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 2 wurde ein Kompositharz hergestellt mit dem Unterschied, daß als Füllstoff das Produkt von Beispiel 84 eingesetzt wurde. Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Kompositharzes sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20

Beispiel Nr.	Füllstoff im Kompositharz (Masse-%)	Eigenschaften des Kompositharzes Druckfestigkeit (kg/cm ²)	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Abriebtiefe (µm)	Oberflächenrauhigkeit (µm)	Oberflächenhärte
5						
Vergleichsbeispiel 2	75,7	2280	960	6,5	1,8	51
10						
Vergleichsbeispiel 3	40,0	3000	650	10,5	0,7	24
Vergleichsbeispiel 4	54,6	1720	410	25,0	2,5	42
Beispiel 126	73,5	3800	810	4,0	0,4	65

15 Aus den Ergebnissen der Tabelle 20 ist die signifikante Überlegenheit der Eigenschaften von Dentalmassen mit erfindungsgemäßem Füllstoff gegenüber in herkömmlicher Weise hergestellten Dentalmassen ersichtlich: Bei außerordentlich hohem Füllstoffgehalt von 73,5%, der folglich so hoch wie beim Stand der Technik gemäß Vergleichsbeispiel 2 gemacht werden kann, wird eine extreme Verbesserung der Druckfestigkeit, der Abriebbeständigkeit, der Oberflächenrauhigkeit bzw. der Oberflächenhärte erzielt, wobei auch die Biegefestigkeit noch einen außerordentlich guten Wert aufweist.

20 Damit führen die erfindungsgemäßen Füllstoffe zu Dentalmassen mit signifikant verbesserten Eigenschaften. Das Produkt des Beispiels 106 wurden ferner im National Institute of Dental Research, Bethesda, Maryland, USA, auf seine Farbbeständigkeit untersucht. Der Testbericht ergibt, daß das Kompositharz nach Beispiel 109 ausgezeichnete Farbbeständigkeit aufweist.

25 Patentansprüche

1. Amorphe kugelförmige Partikel mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm aus
 - (1) Siliciumdioxid
 - und
 - (2) 0,01 bis 20 mol-% eines Oxids mindestens eines Metalls der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems,
 wobei die Komponenten (1) und (2) in chemisch gebundenem Zustand vorliegen und nicht voneinander trennbar sind, erhältlich durch
 - 35 (I) Mischen
 - (A) eines hydrolysierbaren Siliciumalkoxids oder eines partiellen Hydrolyseprodukts davon mit
 - (B) einem hydrolysierbaren Metalloxid mindestens eines Metalls M der Gruppen I, II und III des Periodensystems
 - oder
 - 40 (A') eines partiellen Hydrolyseprodukts eines hydrolysierbaren Siliciumalkoxids mit
 - (B') einem hydrolysierbaren Metallalkoxid eines Metalls M der Gruppe IV des Periodensystems
 in einem organischen Lösungsmittel, in dem die Ausgangsprodukte löslich sind, in einer solchen Menge, daß die Menge des entsprechenden Metalloxids des Metalls M 0,01 bis 20 mol-%,
 - 45 und
 - (II) Zugabe der erhaltenen gemischten Lösung zu einem alkoholischen Lösungsmittel, das Ammoniak in einer Konzentration von 1,0 bis 10 mol/l und Wasser in einer Konzentration von 0,5 bis 50 mol/l enthält und in dem das Siliciumalkoxid bzw. dessen partielles Hydrolyseprodukt und das Metallalkoxid löslich sind, ihr Reaktionsprodukt jedoch im wesentlichen unlöslich ist, unter Umsetzung des Siliciumalkoxids bzw. seines partiellen Hydrolyseprodukts mit dem Metallalkoxid bei einer Temperatur von 0 bis 40°C und Ausfällung kugelförmiger Partikel.
 - 50 2. Amorphe kugelförmige Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der kugelförmigen Partikel einen Siliciumdioxidüberzug aufweist.
 3. Verfahren zur Herstellung der amorphen kugelförmigen Partikel nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch
 - 55 (I) Mischen
 - (A) eines hydrolysierbaren Siliciumalkoxids oder eines partiellen Hydrolyseprodukts davon mit
 - (B) einem hydrolysierbaren Metallalkoxid mindestens eines Metalls M der Gruppen I, II und III des Periodensystems
 - oder
 - 60 (A') eines partiellen Hydrolyseprodukts eines hydrolysierbaren Siliciumalkoxids mit
 - (B') einem hydrolysierbaren Metallalkoxid eines Metalls M der Gruppe IV des Periodensystems
 in einem organischen Lösungsmittel, in dem die Ausgangsprodukte löslich sind, in einer solchen Menge, daß die Menge des entsprechenden Metalloxids des Metalls M 0,01 bis 20 mol-% beträgt,
 - 65 und
 - (II) Zugabe der erhaltenen gemischten Lösung zu einem alkoholischen Lösungsmittel, das Ammoniak in einer Konzentration von 1,0 bis 10 mol/l und Wasser in einer Konzentration von 0,5 bis 50 mol/l

PS 32 47 800

enthält und in dem das Siliciumalkoxid bzw. dessen partielles Hydrolyseprodukt und das Metallalkoxid löslich sind, ihr Reaktionsprodukt jedoch im wesentlichen unlöslich ist, unter Umsetzung des Siliciumalkoxids bzw. seines partiellen Hydrolyseprodukts mit dem Metallalkoxid bei einer Temperatur von 0 bis 40° C und Ausfällung kugelförmiger Partikel.

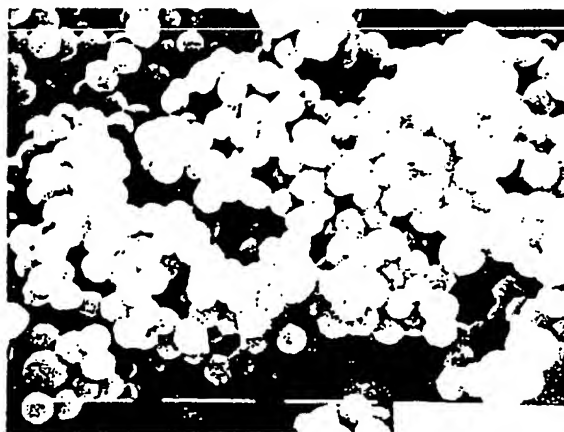
4. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch den weiteren Verfahrensschritt
(III) Zugabe eines hydrolysierbaren Siliciumalkoxids zum Reaktionsgemisch, das die ausgefällten kugelförmigen Partikel enthält, unter Erzeugung eines Siliciumdioxidüberzugs auf der Oberfläche der Partikel.

5. Dentalmaterial, gekennzeichnet durch den Gehalt an amorphen kugelförmigen Partikeln nach Anspruch 1 oder 2 als Füllstoff.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

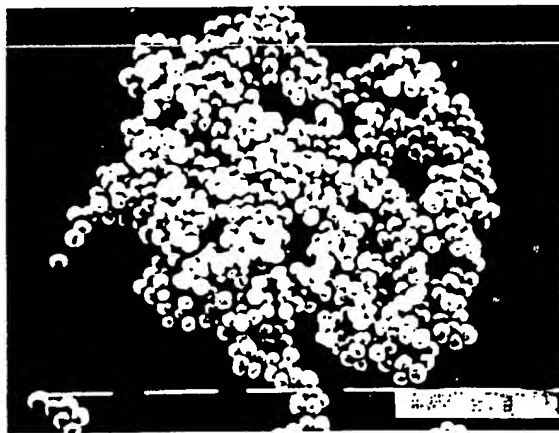
ZEICHNUNGEN BLATT 2

Nummer: 32 47 800
Int. Cl.⁴: C 01 B 33/20
Veröffentlichungstag: 7. Dezember 1989



x 20.000

Abb. 2



x 15.000

Abb. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ EXCESSIVE BACKGROUND DRAWING
- ☐ UNREADABLE OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.